ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

121. BAND, 5./6. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

[illegible]

Ausgegeben am [illegible] Juni 192[illegible]

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 2½ Druckbogen (24 Seiten) nicht [illegible], erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke [illegible], eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. [illegible]

[illegible]

Über Lösungen von Schwefel, Selen und Tellur in Pyroschwefelsäure.

Von

Rudolf Auerbach.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 2. 26.)

1. Den Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen bildeten die merkwürdigen Lösungen des Schwefels, Selens und Tellurs in dem Anhydrid der Schwefelsäure, bzw. in Schwefeltrioxyd-Wasser-Gemischen. Dieselben sind auf Grund von Analysenresultaten der aus SO_3 auskristallisierten Produkte von R. Weber[1]) als S_2O_3, $SeSO_3$ und $TeSO_3$, also als Sesqui- bzw. Sulfoxyde angesprochen worden. Es sind jedoch auch andere Ansichten ausgesprochen worden, zuerst von Berzelius[2]) und Stein[3]), neuerdings öfters[4]), die dahingehen, dass man es mit Lösungen von elementarem Schwefel irgendwelchen Dispersitätsgrades zu tun habe. Man braucht deshalb noch nicht die Existenz der Stoffe obiger Zusammensetzung zu leugnen, ist doch das Auskristallisieren von Elementen mit stöchiometrischen Mengen ihres Lösungsmittels keine Seltenheit. Es sei hierbei an das Chlorhydrat $Cl_2 8 H_2O$ erinnert, ja W. Spring[5]) will ein Hydrat des Schwefels von der Zusammensetzung S_8H_2O isoliert haben, das dann entstehen soll, wenn man Schwefel aus wässerigen Lösungen fällt und lange dialysiert.

Es wurden nun kryoskopische Versuche ausgeführt, um zur Klärung dieser Frage beizutragen. Es ergab sich gleichzeitig bei diesen Untersuchungen eine Reihe neuer Gesichtspunkte auch für solche speziellere Probleme, wie das der Konstitution der Ultramarine, das metallische bzw. metalloide Verhalten von Selen, überdies auch einige neue Konstanten wie Schmelzwärme, spezifische Wärme und molare Depression der Pyroschwefelsäure, sowie Bestätigungen früherer Messungen

---

1) Pogg. Ann. **156**, 531, 547 (1875).

2) Lehrb. d. theor. Elektrochemie Bd. 1, 5. Aufl., S. 485.

3) Journ. f. prakt. Chemie **6**, 172 (1838).

4) Zum Beispiel K. A. Hoffmann, Lehrb. f. anorg. Chemie, 2. Aufl., S. 166.

5) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **25**, 253 (1906); Bull. Acad. Belg. 1906, S. 452.

von A. Hantzsch und E. Moles in gewöhnlicher Schwefelsäure. Auf die mehr kolloidchemisch interessanten Ergebnisse wird in zwei gleichzeitig in der Kolloidzeitschrift erscheinenden Arbeiten eingegangen werden. Hier sollen insbesondere die physikalisch-chemischen Messungsresultate mitgeteilt werden.

2. Pyroschwefelsäure. Ehe ich über die eigentlichen Versuche mit Schwefel, Selen und Tellur zu sprechen komme, ist es notwendig, einiges über das System zu berichten, in dem sich die im folgenden mitgeteilten Vorgänge abspielen. Das Anhydrid der Schwefelsäure SO_3 kommt in zwei Modifikationen vor, deren eine bei 15° schmilzt und bei 46° siedet, und das einfache Molekulargewicht zeigt (Dampfdichte, Kryoskopie in Phosphoroxychlorid), während die andere nicht schmilzt und das zweifache Molekulargewicht besitzt[1]). Beim Aufbewahren polymerisiert sich die erstere Modifikation zur zweiten, so dass man im Handel fast immer die letztere erhält.

Schwefel ist im reinen Schwefelsäureanhydrid nur spärlich löslich; er wandelt sich nur unter Anlagerung des Lösungsmittels in Kristalldrusen um, die sich erst durch Zusatz von rauchender Schwefelsäure auflösen. Wegen dieser geringen Löslichkeit und ferner wegen des einfacheren Arbeitens mit einem schon wasserhaltigen Schwefeltrioxyd wurden die Lösungen im Halbhydrat desselben — $SO_3\,{}^1/_2 H_2O = H_2S_2O_7$ = Pyroschwefelsäure — zum Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen genommen.

Da es wünschenswert war, Molekulargewichtsbestimmungen in der Pyroschwefelsäure auszuführen, in der Literatur jedoch keine Daten hierzu vorlagen, wurde die molekulare Gefrierpunktserniedrigung über den Weg der Schmelzwärme ermittelt. Um so nötiger war letztere Bestimmung, als ja auch keine Stoffe bekannt sind, deren Molekulargewicht man von vornherein als definiert in der Pyroschwefelsäure ansehen könnte.

Hergestellt wurde die Pyroschwefelsäure nach zwei verschiedenen Verfahren. Es wurde entweder aus einem SO_3-H_2O-Gemisch von der angenäherten Zusammensetzung des Halbhydrats die Pyroschwefelsäure

[1]) Marignac, Ann. Chim. Phys. (3) **39**, 193 (1853); C. Schultz-Sellack, Pogg. Ann. **139**, 480 (1870); Ber. d. D. Chem. Ges. **3**, 215 (1870); R. Weber, Ber. d. D. Chem. Ges. **19**, 3187 (1886); G. Oddo, Gazetta Chimica Italiana **31**, II 158 (1901); D. M. Lichty, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1440 (1912); Zentralbl. f. Physiol. **1913**, S. 376. Letzterer will jedoch nur eine (die monomolekulare) Form des SO_3 gefunden haben. Nach neuen Versuchen von M. Le Blanc und C. Rühle über den Dampfdruck von Schwefeltrioxyd kommt letzteres jedoch in noch mehreren Modifikationen (zusammen vier) vor (Ber. d. Sächs. Akad. der Wiss., Math.-phys. Kl. **74**, 106 (1922).

auskristallisiert, und die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen, was bei der gut zusammenhängenden Kristallisationsform der Säure leicht auszuführen war. Oder die Pyroschwefelsäure wurde hergestellt analog dem Verfahren für Schwefelsäure, wie es A. Hantzsch[1]), G. Oddo und A. Scandola[2]) und E. Moles[3]) zu ihren Molekulargewichtsbestimmungen anwandten: Es wurde aus SO_3 und H_2SO_4 ein Gemisch hergestellt, dass annähernd der Zusammensetzung $SO_3\,{}^1/_2H_2O$ entsprach, jedoch mit einem geringen Überschuss von SO_3. Dann wurde Schwefelsäure in kleinen Portionen zugegeben, bis das Schmelzpunktsmaximum erreicht war.

Eine dieser Bestimmungen wurde insofern quantitativ ausgeführt, als die jeweilig zugegebene Menge Schwefelsäure bestimmt wurde und das Beckmannthermometer des weiter unten beschriebenen Gefrierapparats durch ein in $^1/_{10}$ Grade geteiltes Normalthermometer ersetzt wurde. Letzteres wurde in den Schliff des Beckmannapparats durch einen Asbestwasserglaskitt, der durch konzentrierte Schwefelsäure zum Erhärten gebracht war, eingekittet. Dieser Kitt scheint der einzige zu sein, der wenigstens vorübergehend die SO_3-Dämpfe aushält. Das Resultat dieser Schmelzpunktsbestimmung zeigen Fig. 1 und Tabelle 1.

Tabelle 1.

Nr. der Bestimmung	Lösung	SO_3 in %	Schmelzpunkt	
			beob.	korr.
I	A	90·82	32·49	32·55
II	$A + 10$ cm³ H_2SO_4	90·34	34·40	34·47
III	$A + 20$ „ „	89·89	34·90	34·98
IV	$A + 30$ „ „	89·46	34·34	34·41
V	$A + 40$ „ „	89·07	32·98	33·04
VI	$A + 50$ „ „	88·71	30·90	30·95

Im einzelnen wurde bei dieser Bestimmung folgendermassen verfahren: Zu einer Bombe mit etwa 500 g SO_3 Inhalt wurden 200 cm³ H_2SO_4 ($d = 1·84$) gegeben und das Anhydrid durch Erwärmen aufgelöst (Lösung A). Der damit gefüllte (weiter unten beschriebene) Gefrierapparat wurde unter starkem elektrischen Rühren an der Luft abgekühlt. Wenige Grade unter dem Schmelzpunkt wurde mit fester Säure geimpft und der zeitliche Temperaturgang beobachtet. Der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 257 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 243 (1908).
[3]) Journ. de Chim. phys. **13**, 207 (1915).

während längerer Zeit konstant bleibende Temperaturpunkt wird als Schmelzpunkt des Gemisches notiert (siehe weiter unten Fig. 3 und 4, Tabellen 2 und 3). Derselbe ist noch wegen des herausragenden Quecksilberfadens des Thermometers um einen kleinen Betrag zu korrigieren[1]). Die Angaben betreffs Korrektur lauten bei dieser Messreihe:

Mittlere Temperatur des herausragenden Thermometers: 17°.

Das Thermometer taucht bis zum Skalenteil + 7·0° in den Apparat.

Die beobachtete Temperatur ist um den Betrag $\frac{1}{6400} h(t - t_0)$ zu erhöhen, wobei h die Länge des herausragenden Fadens in Graden, t die abgelesene und t_0 die mittlere Thermometertemperatur bedeuten. Die fünfte Spalte der Tabelle 1 gibt die hiernach korrigierten Schmelztemperaturen an.

Die Bestimmungen der Schmelzpunkte II bis VI unterscheiden sich derart voneinander, dass zu der Lösung A (Schmelzpunktsbestimmung I) jeweils 10 cm³ H_2SO_4 ($d = 1{\cdot}84$) zugegeben wurden. Das Schmelzpunktsmaximum wurde der Zusammensetzung der Pyroschwefelsäure 89·89°/₀ SO_3 und 10·11°/₀ H_2O zuerteilt, was nach den Messungen von R. Knietsch und anderen bekanntlich gerechtfertigt ist. Um nun die Lage der anderen Schmelzpunkte im Diagramm $SO_3 - H_2O$ zu bestimmen, ist erstens die Kenntnis der Gesamtmenge Pyroschwefelsäure im Gefrierapparat und zweitens genaues Gewicht und Konzentration der 10 cm³ Schwefelsäure, die jedesmal zugegeben waren, nötig.

Bestimmung der Menge Pyroschwefelsäure:

Gefrierapparat, gefüllt, nach Bestimmung VI	769 g
Gefrierapparat, leer	198 g
Gewicht der Pyroschwefelsäure nach Bestimmung VI . .	571 g

Da bei der Bestimmung VI seit dem Maximum 3·10 cm³ H_2SO_4 zugefügt waren und je 10 cm³ Schwefelsäure 18·31 g wogen, wie durch Auswägen festgestellt war, so sind von dem Gewichte der Pyroschwefelsäure nach der Bestimmung VI (571 g) noch 3·18, 31 = 55 g abzuziehen, um zu dem Gewichte der Pyroschwefelsäure beim Schmelzpunktsmaximum zu kommen: 571 — 55 = **516 g.**

Da wir nun noch, wie bereits erwähnt, die Menge und Konzentration der jeweils zugefügten Schwefelsäure kennen müssen, um damit die wirklich zugefügte Menge Wasser berechnen zu können, wurde

[1]) Ostwald-Luther-Drucker, Physikochemische Messungen, 3. Aufl., S. 89.

der Gehalt der Schwefelsäure einmal chemisch analytisch als $BaSO_4$, das andere Mal aus ihrer Dichte bestimmt.

Die jeweils zugefügte Menge von 10 cm³ betrug 18·31 g.

Es wurden 10 cm³ (= 18·31 g) H_3SO_4 in 1000 cm³ Wasser gelöst. Davon wurden 10 cm³ mit Bariumchlorid gefällt. Gefunden $BaSO_4$: 0·4140 g, umgerechnet auf Schwefelsäure: 0·1740 g, entsprechend 95·1 % H_2SO_4.

Bestimmung der Dichte der Schwefelsäure:

100 cm³ Masskolben leer	. . . .	30·35 g
100 „ „ mit Wasser von 17	. . . .	130·65 g
100 „ „ mit Schwefelsäure von 16	.	214·9 g

Nach Reduktion der Angaben ist die Dichte der Schwefelsäure $d_{16} = 1{\cdot}838$, was einem Gehalt an H_2SO_4 von 94·7 % entspricht (Landolt-Börnstein).

Um nun hieraus die jeweils zugefügte Menge Wasser zu berechnen, machen wir folgende Überlegung: In den zugegebenen 10 cm³ Schwefelsäure befinden sich laut Analyse 0·92 g Wasser und 17·39 g H_2SO_4. Die Schwefelsäure als solche verdünnt jedoch ebenfalls die Pyroschwefelsäure mit Wasser, weil sie stöchiometrisch mehr Wasser gebunden hat als das Halbhydrat. Um diese Menge zu berechnen, denken wir uns die 17·39 g H_2SO_4 in $SO_3\,{}^1/_2H_2O$ und in ${}^1/_2H_2O$ zerlegt. Das ergibt als Resultat, dass die 17·39 g Schwefelsäure aus 15·80 g Pyroschwefelsäure und 1·60 g Wasser zusammengesetzt gedacht werden können. Da eine derartige Zerlegung des Moleküls beim Mischen von Schwefelsäure und einem Überschuss von Pyroschwefelsäure erfahrungsgemäss eintritt, so gibt die Summe dieses „gebundenen“ Wassers ${}^1/_2H_2O$ mit dem analytisch bestimmten „freien“ Wasser die wirklich zugefügte Menge desselben: 1·60 + 0·91 = **2·51 g.**

Zur Bestimmung der Änderung der SO_3-Konzentration, die wir nun noch für die Festlegung der ermittelten Schmelzpunkte im SO_3-H_2O-Schmelzdiagramm benötigen, machen wir noch folgende Berechnung:

Gehalt an SO_3 der Bestimmung III (Maximum des Schmelzpunktes): difinitionsgemäss 89·89 % SO_3, entsprechend der Zusammensetzung $SO_3\,{}^1/_2H_2O$.

Gehalt an SO_3 der Bestimmung IV: Es sind von

der Bestimmung III her vorhanden . .	516 g	$SO_3\,{}^1/_2H_2O$
hinzugefügt wurden: 10 cm³ H_2SO_4, d. i. . .	15·79 g	$SO_3\,{}^1/_2H_2O$
und	2·52 g	H_2O
Gesamtgewicht $SO_3\,{}^1/_2H_2O$ demnach	531·8 g	

Gesamtgewicht der Lösung. . . . . 534·3 g
531·8 g $SO_3 {}^1/_2 H_2O$ enthalten . . . . 478·0 g SO_3
das sind, auf das Gesamtgewicht der Lösung bezogen 89·46 % SO_3.

Gehalt an SO_3 der Bestimmungen V und VI sind entsprechend ermittelt worden.

Gehalt an SO_3 der Bestimmung II: Hier rechnen wir ebenfalls von Bestimmung III (Maximum des Schmelzpunktes) an rückwärts:

Bestimmung III enthielt . . . . 516 g $SO_3 {}^1/_2 H_2O$
das sind umgerechnet . . . . 464 g SO_3
und . . . . 52 g H_2O.

Es sind nun in der Bestimmung II 10 cm³ H_2SO_4 weniger als in Bestimmung III.

10 cm³ H_2SO_4 sind . . . . 14·2 g SO_3
und . . . . 4·1 g H_2O
Zusammensetzung der Bestimmung II demnach
464 — 14·2 = 449·8 g SO_3
und 52 — 4·1 = 47·9 g H_2O.

Hieraus ergibt sich der Gehalt an SO_3 zu 90·38 %.

Gehalt an SO_3 der Bestimmung I ist entsprechend ermittelt worden. Die Resultate dieser Bestimmungen des Gehaltes an SO_3 sind bereits in der Tabelle 1, Spalte 3 und der Fig. 1 (Abszisse) eingetragen.

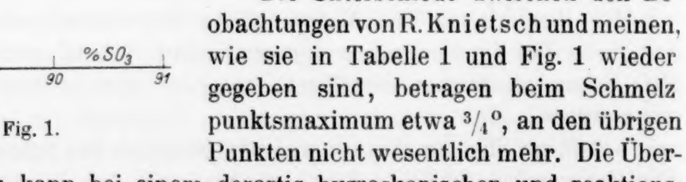


Fig. 1.

Zum Vergleich ist in Fig. 2 nochmals das Maximum bei der Pyroschwefelsäure im SO_3-H_2O-System dargestellt, wie es im Original von H. Knietsch[1]) wiedergegeben ist.

Die Unterschiede zwischen den Beobachtungen von R. Knietsch und meinen, wie sie in Tabelle 1 und Fig. 1 wieder gegeben sind, betragen beim Schmelz punktsmaximum etwa ³/₄°, an den übrigen Punkten nicht wesentlich mehr. Die Übereinstimmung kann bei einem derartig hygroskopischen und reaktionsfähigem Systeme, wie es die Pyroschwefelsäure darstellt, als gut bezeichnet werden. Überdies haben Marignac[2]) und C. Schultz-Sellack[3]) ebenfalls den Schmelzpunkt des Halbhydrats zu 35° gefunden.

---

1) Ber. d. D. Chem. Ges. **34**, 4100 (1901).
2) Ann. de Chim. et de Phys. (3) **39**, 184 (1853).
3) Ber. d. D. Chem. Ges. **4**, 109 (1871).

Ausser den eigentlichen Schmelzpunkten gibt R. Knietsch noch für jede Zusammensetzung zwei weitere Temperaturen an (in der Fig. 2 gestrichelt gezeichnet). Die untere Grenze gibt die tiefsten Temperaturen an, bei denen beim Abkühlen noch Flüssigkeit neben der festen Phase vorhanden ist; die obere Grenze die höchsten Temperaturen, bei denen beim Erwärmen der letzte Anteil fester Phase verschwindet. Dieses eigentümliche Verhalten der Pyroschwefel-

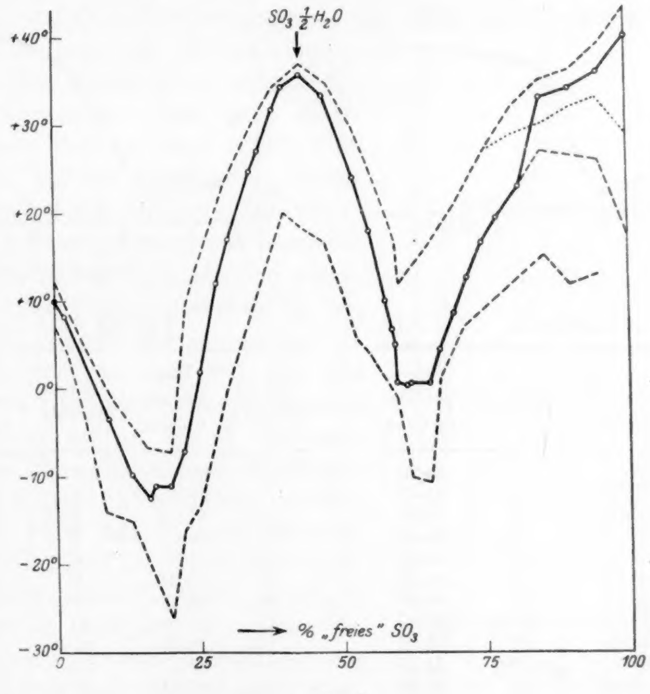


Fig. 2.

säure, das dem eines reinen Stoffes widerspricht, wurde auch von mir bestätigt. Einige Erklärungsmöglichkeiten werde ich weiter unten angeben.

In diesem Zusammenhange sei auch auf das äusserst träge Einstellen des Schmelzpunkts hingewiesen, das der Pyroschwefelsäure eigen ist. Fig. 3 und 4 und Tabelle 2 und 3 zeigen den zeitlichen Verlauf des Temperaturgangs von zwei der oben beschriebenen Schmelzpunktsbestimmungen (Tabelle 1 und Fig. 1). Fig. 3 und Tabelle 2 geben den Verlauf der Bestimmung III, also den der reinen

Pyroschwefelsäure (Schmelzpunktsmaximum); Fig. 4 und Tabelle 3 geben den Verlauf von Bestimmung VI. Bei der Bestimmung III wurde nach der dritten, bei der Bestimmung VI nach der ersten Minute mit fester Säure geimpft. Trotz einer Unterkühlung von 2° und trotz starken Rührens stellte sich der Schmelzpunkt nur recht träge ein, ganz im Gegensatz etwa zu Wasser und anderem, bei denen man unmittelbar nach dem Impfen ein rapides Ansteigen der Temperatur beobachtet.

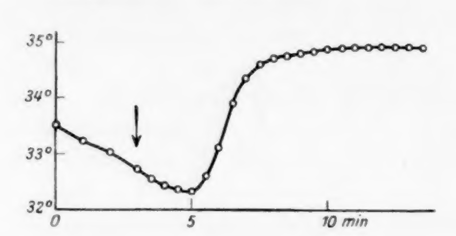


Fig. .

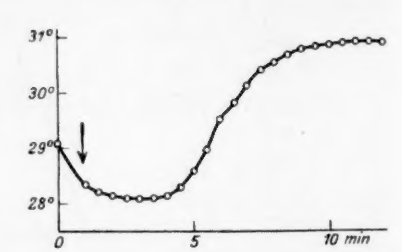


Fig. 4.

Tabelle 2.

Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Temperatur in Grad
0	33·50	8	34·70
1	33·20	8½	34·76
2	33·00	9	34·80
3	32·70 (I)	9½	34·82
3½	32·55	10	34·86
4	32·43	10½	34·86
4½	32·35	11	34·87
5	32·33	11½	34·89
5½	32·60	12	34·89
6	33·10	12½	34·90
6½	33·90	13	34·90
7	34·35	13½	34·90
7½	34·58		

Tabelle 3.

Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Temperatur in Grad
0	29·10	6½	29·80
1	28·35 (I)	7	30·13
1½	28·20	7½	30·38
2	28·16	8	30·53
2½	28·10	8½	30·70
3	28·10	9	30·77
3½	28·10	9½	30·81
4	28·15	10	30·85
4½	28·30	10½	30·89
5	28·57	11	30·90
5½	28·93	11½	30·90
6	29·50	12	30·90

Der Grund für dieses schlechte Einstellen der Schmelztemperatur kann unter anderem die geringe Schmelzwärme der Pyroschwefelsäure sein. Diese beträgt, wie schon vorweg genommen werden mag, 17·9 cal. pro Gramm, während z. B. Wasser etwa 80 cal. beim Erstarren eines Gramms freimacht.

Ein weiterer Grund mag die hohe Viskosität der Säure sein. R. Knietsch[1]) hat die Viskosität des gesamten SO_3-H_2O-Systems ge-

[1]) Loc. cit., Anm. 1, S. 342.

messen. Er findet beim Halbhydrat die maximale innere Reibung, die das System überhaupt aufweist. Ein zweites, viel kleineres, Maximum der Viskosität befindet sich beim Dihydrat von SO_3 (= Monohydrat von H_2SO_4).

Weiter unten habe ich die Depressionskonstante des Halbhydrats aus seiner Schmelzwärme ermittelt. Sie beträgt 10·5° für ein Mol eines in 1000 g Pyroschwefelsäure gelösten Stoffs.

Mittels dieser Konstanten und den eben behandelten Schmelzpunkten von SO_3-H_2O-Gemischen in der Nähe der Pyroschwefelsäure lässt sich nun das Molekulargewicht des Wassers in diesem System berechnen. Das ganz überraschende Resultat zeigt Fig. 5. Es ist darin auf der Abszisse der Gehalt an SO_3, auf der Ordinate das ermittelte Molekulargewicht des Wassers bei der betreffenden Konzentration aufgetragen. Die Punkte zwischen 85 und 90% SO_3 haben das Halbhydrat als Bodenkörper und sind mit der von mir ermittelten Depressionskonstanten auf Grund der in Fig. 2 wiedergegebenen Schmelzpunktserniedrigungen von R. Knietsch berechnet worden (in der Figur mit ○ eingezeichnet). Desgleichen sind die von mir bestimmten Schmelzpunkte (Tabelle 1 und Fig. 1) ebenfalls zu einer Berechnung des Molekulargewichts von Wasser in der Pyroschwefelsäure herangezogen worden (in der Figur mit × eingetragen). Endlich ist bei 80·6% SO_3 der Wert 11·3 als Molekulargewicht des Wassers eingetragen auf Grund der Messungen von A. Hantzsch[1]) und G. Oddo und A. Scandola[2]) mit H_2SO_4 als Bodenkörper und der von ihnen dafür bestimmten Depressionskonstante (in der Figur mit ⊗ eingetragen).

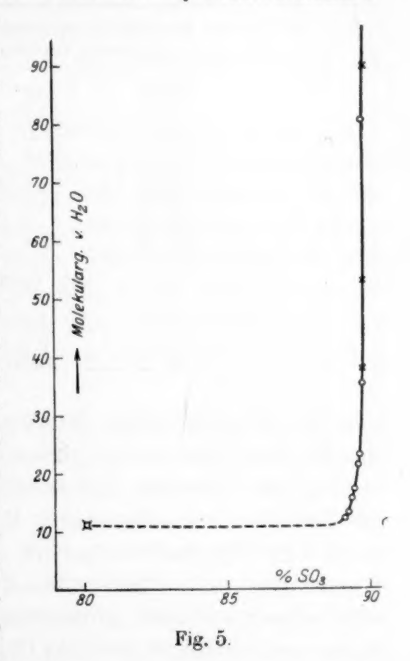


Fig. 5.

Die einzelnen Zahlenergebnisse führt die folgende Tabelle 4 an. Darin bedeuten: Die erste Spalte den Prozentgehalt an SO_3, dessen Ergänzung zu 100 den Gehalt an Wasser angibt. Die zweite Spalte

[1]) Loc. cit., Anm. 1, S. 339.

[2]) Loc. cit., Anm. 2, S. 339.

gibt das Gewicht Wasser, was bei der betreffenden Konzentration in 1000 g Pyroschwefelsäure gelöst ist. Die dritte Spalte gibt die Schmelzpunktserniedrigung in Graden an und die vierte Spalte das mit der weiter unten ermittelten Depressionskonstante daraus berechnete Molekulargewicht des Wassers.

Tabelle 4.

SO_3 in %	g H_2O in 1000	Δt in Grad	Molekular-gewicht
a) Die Depressionen von Knietsch (und die mit meiner Konstante berechneten Molekulargewichte):			
88·98	10·2	1·33	80·5
88·70	13·4	4·0	35·2
88·21	19·0	8·67	23·1
87·93	22·3	11·0	21·3
87·23	30·5	18·67	17·2
86·83	34·8	23·67	15·4
86·28	41·7	33·67	13·0
85·72	48·7	42·67	12·0
b) Eigene Messungen:			
89·46	4·87	0·57	89·8
89·07	9·74	1·94	52·8
88·71	10·61	4·04	38·0

Zur Deutung dieses interessanten Verlaufs des Molekulargewichts des Wassers müssen wir mehrere Ursachen berücksichtigen:

1. Eine Abnahme des scheinbaren Molekulargewichts des Wassers (= Zunahme des osmotischen Drucks) mit zunehmender Konzentration in der Pyroschwefelsäure wird durch die zunehmende elektrolytische Dissoziation der entstehenden Schwefelsäure verlangt. Dieser Betrag wird aber nicht allzu gross sein, denn reine Schwefelsäure leitet den Strom sehr schlecht und das Halbhydrat noch schlechter[1]). Die Ionenkonzentration kann hier in diesem Gebiet noch keine allzu grossen Beträge annehmen.

2. Ebenfalls eine Abnahme des scheinbaren Molekulargewichts des Wassers verlangt das Schema der Reaktion $H_2S_2O_7 + H_2O = 2H_2SO_4$, das man erwarten sollte, wenn man Wasser zur Pyroschwefelsäure zugibt, weil dann an Stelle eines Moleküls Wasser zwei Moleküle Schwefelsäure treten.

Beide eben erwähnte Ursachen verlangen aber, dass das Molekulargewicht des Wassers bei „unendlicher Verdünnung", d. h. mit

[1]) R. Knietsch, loc. cit., Anm. 1, S. 342.

Annäherung an die Zusammensetzung des Halbhydrats, den normalen Wert 18 keinesfalls überschreitet. Die tatsächlich vorhandene Vergrösserung des Moleküls auf das Mehrfache seines einfachen Molekulargewichts scheint nur durch die Bildung eines grösseren Komplexes erklärlich zu sein. Immerhin scheint diese Tatsache vielleicht die oben erwähnte Anomalie der sehr trägen Einstellung des Schmelzpunktes nach vorangegangener Unterkühlung und Impfung, ferner die gleichzeitige Anwesenheit der flüssigen und der festen Phase oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes zu erklären. Im Einklang damit stehen auch die von R. Knietsch beobachteten Maxima der Viskosität, wie der Dichte im SO_3-H_2O-System bei der Zusammensetzung des Halbhydrats.

Derselbe Effekt könnte natürlich auch hervorgerufen werden, wenn nicht das Wasser (bzw. irgendein unbekannter Komplex) als polymerisiert betrachtet wird, sondern umgekehrt das Lösungsmittel als depolymerisiert. Führt man diese Rechnung aus, so ergeben sich ebenfalls für SO_3 hohe Polymerisationsgrade bei Annäherung an das Distektikum $SO_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$. Die entsprechende Kurve verläuft spiegelbildlich zu der des Wassers. Es können also beide Bestandteile der Pyroschwefelsäure in diesem Gebiet als stark polymerisiert angesehen werden.

3. Kalorimetrische Bestimmungen. Die Kalorimeter und ihre Kapazitäten. Als Kalorimeter wurden zwei versilberte Dewargefässe benutzt. Das erste (im folgenden mit Dewar I bezeichnet) hatte einen Inhalt von etwa 400 cm³ und zerbrach im Verlauf der Untersuchungen. Das zweite (Dewar II) hatte etwa 300 cm³ Inhalt und wurde später noch mit einer zweiten Rührvorrichtung benutzt (Dewar III). In diesen Gefässen befand sich ein Reagenzglas mit eingeschliffenem Glasstopfen von etwa 100 cm³ Inhalt zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz sowie ein Rührer. Als Thermometer diente ein in $^1/_{10}$ geteiltes Normalthermometer.

Die Bestimmung der Wärmekapazität der Kalorimeter geschah empirisch, d. h. es wurde ihnen eine bestimmte Wärmemenge zugeführt und die entstandene Temperaturänderung abgelesen. Ist das System energiedicht nach aussen abgeschlossen, was bei einem Dewargefäss während der kurzen Versuchsdauer praktisch der Fall ist, so ist die von zugefügtem Wasser abgegebene Wärmemenge gleich der vom Kalorimeter aufgenommenen:

$$\varDelta_W \cdot g = \varDelta_K \cdot W.$$

Aus dieser Gleichung kann man den gesuchten Wert W des Kalorimeters berechnen, da alle übrigen Grössen nunmehr bekannt sind.

Es sei darauf verzichtet, die recht ausführlichen Vorversuche über Einstellungsbedingungen und -geschwindigkeiten hier wiederzugeben. Folgende Tabelle 5 enthält zusammenfassend die erhaltenen und zur weiteren Berechnung notwendigen Wasserwerte der Kalorimeter.

Tabelle 5.

Kalorimeter	Einzelwerte in cal.	Mittelwerte in cal.
Dewar I, kompl. . . .	227·5	(227·5)
„ II, „ . . .	316	
	310	313
Reagenzglas zu II . . .	11·4	
	12·0	11·7
Dewar III, kompl. . . .	196	
	200	198
„ „ ohne Reag.-Glas	188·5	
	190·5	
	189·3	189·4
Reagenzglas zu III . . .	—	8·6

4. Bestimmung der Schmelzwärme und der spezifischen Wärmen der Pyroschwefelsäure. Bestimmung der Schmelzwärme der Pyroschwefeläure: Benutzt wird Dewar I mit Inhalt, sowie 115·7 g flüssiger Pyroschwefelsäure.

Fig. 6 zeigt die Resultate. Nach der vierten Minute wurde die Pyroschwefelsäure durch Impfen mit fester Säure zum Erstarren gebracht.

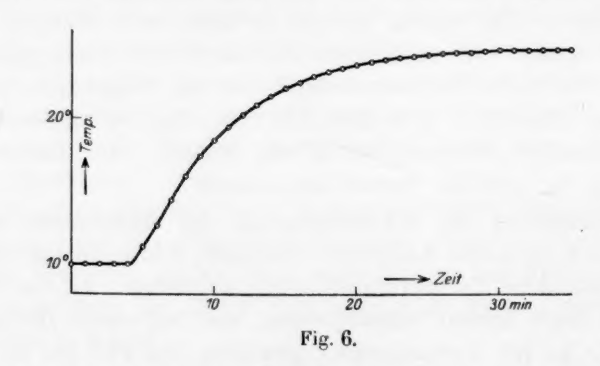


Fig. 6.

Die bei dieser Temperatur freiwerdende Schmelzwärme ist das Produkt der Temperaturdifferenz des Kalorimeters mit seinem Wasserwert: $Q_{15°} = 227·5\,(22·40$ bis $15·00)$. Dividiert man noch dureh

das Gewicht der angewandten Pyroschwefelsäure, so erhält man die Schmelzwärme für 1 g Säure bei 15°: $q_{15°}$ = **14·5 cal.**

Nochmalige Bestimmung der Schmelzwärme und gleichzeitige Bestimmung der spezifischen Wärme der flüssigen Pyroschwefelsäure. Benutzt wird Dewar II.

Fig. 7 zeigt die Resultate. Nach der zweiten Minute wurden 188·7 g Pyroschwefelsäure von 58 in das Kalorimeter gegeben. Nach Ausgleich der Temperaturen wird nach der zwölften Minute geimpft. Hier wurde nach Beendigung des Versuchs die nicht erstarrte Säure abgegossen; es verbleiben 162 g feste Säure.

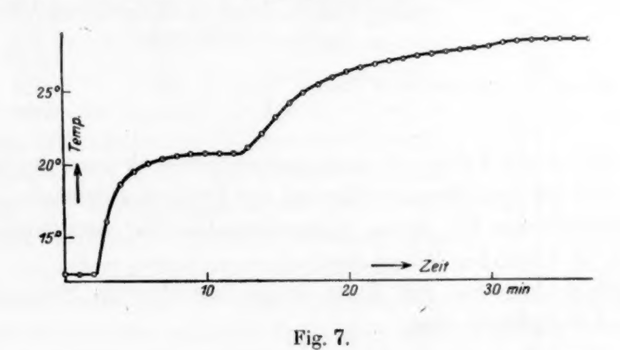


Fig. 7.

Berechnung der spezifischen Wärme der flüssigen Pyroschwefelsäure:

Temperaturdifferenz der Säure: 58 bis 20·72 = 37·3°
" f. Kalorimeter: 20·72 bis 12·40 = 8.32°.

Hieraus und mit den früher angegebenen Zahlen berechnet sich x, die spezifische Wärme der flüssigen Pyroschwefelsäure, zu **0·294 cal.**

Weiterhin ergibt sich die Schmelzwärme von 1 g Pyroschwefelsäure bei 21° zu q_{21} = **15·4 cal.**

Es wurde eine grössere Anzahl analoger Bestimmungen ausgeführt, die hier nicht im einzelnen mitgeteilt werden soll. Ihre Zusammenfassung zeigt Tabelle 6.

Die Abweichungen vom Mittel erscheinen verhältnismässig grösser als man es bei kalorimetrischen Messungen gewohnt ist. Es sind indessen die grossen experimentellen Schwierigkeiten im Auge zu behalten, die sich quantitativen Messungen mit diesem Lösungsmittel (starke Hygroskopie, Trägheit der Einstellung aus den oben erwähnten Gründen; siehe auch die zitierte Arbeit von M. Le Blanc und C. Rühle) entgegenstellen.

Tabelle 6.
Zusammenstellung der kalorimetrischen Ergebnisse.

	Bestimmung Nr.	Einzelwert	Mittelwert
Schmelzwärme pro Gramm bei 14·5	11	14·5	
„ „ „ „ 20·7	12	15·4	
„ „ „ „ 21·3	13	13·4	
„ „ „ „ 21·3	14	17·7	
Spezifische Wärme pro Gramm flüssiger Säure	12	0·294	0·323
	13	0·283	
	14	0·356	
	R. Knietsch (l. c.)	0·358	
Spezifische Wärme pro Gramm fester Säure	15	0·140	0·154
	16	0·157	
	17	0·165	

Aus den in der Tabelle 6 zusammengestellten Werten der Schmelzwärmen und der spezifischen Wärmen der Pyroschwefelsäure lässt sich ihre Schmelzwärme bei ihrem Schmelzpunkte 35° berechnen[1]). Sie ergibt sich in folgender Weise nach $q_s = q_T + t(c_2 - c_1)$.

Die Ergebnisse der auf diese Weise berechneten Schmelzwärme der Pyroschwefelsäure sind:

Berechnet aus Bestimmung 11: $q_s = 18{\cdot}0$ cal.
„ „ „ 12: $q_s = 17{\cdot}8$ „
„ „ „ 13: $q_s = 15{\cdot}7$ „
„ „ „ 14: $q_s = 20{\cdot}0$ „
Mittelwert daraus: $\boldsymbol{q_s = 17{\cdot}9 \pm 0{\cdot}9}$ **cal.**

Aus der Schmelzwärme berechnet sich die molare Gefrierpunktserniedrigung nach der bekannten van 't Hoffschen Gleichung:

$$K = \frac{RT^2}{W}.$$

Setzt man die oben bestimmten Werte in die Gleichung ein, so erhält man als molare Gefrierpunktserniedrigung der Pyroschwefelsäure $\boldsymbol{K = 10{\cdot}5^\circ}$.

5. Apparatur zur Kryoskopie. Bei den Molekulargewichtsbestimmungen in Pyroschwefelsäure war es notwendig, bei der dazu benutzten Apparatur auf einige Eigenschaften dieser Säure Rücksicht zu nehmen. Infolge ihres schon ziemlich starken SO_3-Dampfdrucks durfte keine Dichtung oder Verbindung aus Kautschuk angewandt

[1]) Ostwald-Luther-Drucker, Physikochemische Messungen, 3. Aufl., S. 319.

werden, da dieselben in kurzer Zeit durch die Dämpfe angegriffen und dadurch die Säure verunreinigen würden. Andererseits musste die Pyroschwefelsäure sorgfältig vor Zutritt von Wasser aus der Luft geschützt werden, da sie sehr hygroskopisch ist und das Wasser durch seine starken Gefrierpunktsänderungen, die es infolge seines kleinen Molekulargewichts hervorruft, grosse Fehler verursachen würde. Um den ersten Übelstand zu vermeiden, wurden in dem Gefrierapparat nur eingeschliffene Glasstopfen verwandt. Das Beckmannthermometer war mit einem Schliffe versehen. Bei A sitzt ein Glasstopfen, der durch einen Impfstift ersetzt werden konnte, der ebenfalls in diesen Schliff passte.

Um den Zutritt der Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, war der Rührer mit zwei ineinandergreifenden Glocken versehen, in denen Schwefelsäure den Durchtritt von Wasser verhinderte (Anordnung C in Fig. 8). Ein kleines Ventil B sorgte für den Druckausgleich mit der Umgebung und enthielt ebenfalls konzentrierte Schwefelsäure zum Schutze gegen Wasserzutritt.

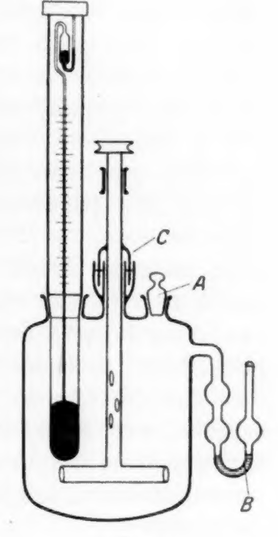


Fig. 8.

Bei den Versuchen mit Selenlösungen war es notwendig, die Pyroschwefelsäure über 100° zu erwärmen. Um in diesen Fällen ein Abdestillieren von SO_3 zu vermeiden, was eine Konzentrationsänderung des Lösungsmittels zur Folge haben würde, konnte an Stelle des Glasstopfens A ein ebenfalls eingeschliffener Rückflusskühler eingesetzt werden, der in seiner oberen Öffnung mit einem Wasserabsorptionsmittel, Phosphorpentoxyd, gefüllt war, um dort ein Zutreten von Feuchtigkeit zu vermeiden. Der ganze Beckmann-Apparat befand sich während der Versuche in einem Luft- oder Schwefelsäurebad.

Der Inhalt des Gefrierapparates betrug etwa 400 cm³, was leider einen grossen Materialverbrauch zur Folge hatte. Er konnte jedoch aus glastechnischen Gründen nicht kleiner angefertigt werden. Andererseits gewährt die grosse Menge Lösungsmittel den Vorteil, dass beim Öffnen des Stopfens A zwecks Zugabe von Substanz keine messbare Gefrierpunktsänderung durch zugetretene Feuchtigkeit hervorgerufen wird.

6. Schwefel in Pyroschwefelsäure. Wie eingangs schon erwähnt, ist Schwefel in reinem SO_3 nur spärlich löslich. Es bildet sich

eine blaugrüne Verbindung von der Zusammensetzung S_2O_3, d. h. ein Atom S auf ein Molekül SO_3[1]. Auf Zusatz von Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure löst sich der Schwefel mit intensiv blauer Farbe auf. Die blaue Lösung erhält man immer, wenn man Schwefel in ein SO_3-H_2O-Gemisch von der ungefähren Zusammensetzung 85% bis 95% SO_3 (entsprechend 15 — 5% H_2O) bringt. Diese blaue Lösung des Schwefels in einem SO_3-H_2O-Gemisch wurde zuerst von Buchholtz[2]) 1804 beobachtet, der sie bei der Destillation von konzentrierter Schwefelsäure bei Anwesenheit von Schwefel im Destillat erhielt.

Vogel[3]) und Schweigger[4]) stellten dann die Lösungen auch direkt durch Einwirkung von Schwefel auf rauchende Schwefelsäure her und finden dabei auch bereits verschiedenfarbige Produkte je nach den Versuchsbedingungen, die sie als Verbindungen von Schwefel mit dem Schwefelsäureanhydrid von verschiedener Zusammensetzung diskutieren. 1875 analysierte, wie bereits erwähnt, R. Weber[5]) das Reaktionsprodukt von Schwefel mit reinem flüssigen SO_3 und sprach es auf Grund der gefundenen Zusammensetzung S_2O_3 als ein neues Oxyd des Schwefels — Schwefelsesquioxyd — an. Man findet jedoch vor wie nach der Arbeit von R. Weber in der Literatur[6]) auch die Ansicht, dass es sich nicht um ein Oxyd des Schwefels handelt, sondern um eine Lösung desselben von irgendwelchem Dispersitätsgrade in SO_3, bzw. rauchender Schwefelsäure.

Um das System Schwefel-Schwefeltrioxyd noch näher zu untersuchen, wurde das Molekulargewicht des Schwefels im Halbhydrat des Schwefeltrioxydes, in der Pyroschwefelsäure, bestimmt. Ihre kryoskopische Konstante, sowie einige andere Daten wurden im voranstehenden mitgeteilt.

Molekulargewichtsbestimmung I in reiner Pyroschwefelsäure.

S in g	Lösungsmittel in g	Δt in Grad	Molekulargewicht	Atomfaktor
0·3117	413·7	0·118	66·8	2·09
0·7775		0·289	68·3	2·13
1·2400		0·529	59·6	1·86

(Atomgewicht von Schwefel: 32·06.)

[1]) R. Weber, loc. cit., Anm. 1, S. 337.
[2]) Gehlens neues Journ. d. Chem. **3**, 7 (1804).
[3]) Schweigg. Journ. **4**, 121.
[4]) Journ. Chem. u. Phys. **13**, 484.
[5]) Loc. cit., Anm. 1, S. 337.
[6]) Loc. cit., Anm. 2—4, S. 337.

In dieser Zusammenstellung gibt die erste Spalte die aufgelöste Menge Schwefel, die zweite die angewandte Menge Lösungsmittel, die dritte die beobachtete Depression, die vierte das daraus berechnete Molekulargewicht und die letzte Spalte den Atomfaktor.

Wie man aus den Ergebnissen sieht, ist der Schwefel molekular in der Pyroschwefelsäure gelöst und zwar mit seinem doppelten Atomgewicht. Aus diesen Tatsachen lässt sich jedoch noch nichts über die Existenz oder Nichtexistenz des Schwefelsesquioxydes schliessen, da sowohl ein als Element aufgelöster Schwefel wie eine durch Reaktion mit dem Lösungsmittel entstandene chemische Verbindung des Schwefels keinen die Fehlergrenze überschreitenden Unterschied der Gefrierpunktserniedrigung ergeben würden.

Es lässt sich jedoch noch ein zweiter Weg zur Feststellung der Existenz des Schwefeltrioxydes in diesem Falle beschreiten: Verwendet man nämlich eine Pyroschwefelsäure, die einen Überschuss von SO_3 enthält (also mehr SO_3 als der Zusammensetzung $SO_3\,{}^1/_2H_2O$ mit 89·89 $^0/_0$ entspricht, jedoch weniger als der Zusammensetzung des nächstliegenden Eutektikums $SO_3\,{}^1/_2H_2O - SO_3$ entspricht, um noch das Halbhydrat als Bodenkörper bei der Kryoskopie zu haben) so sollte darin aufgelöster Schwefel keine weitere Depression ergeben, falls er mit dem überschüssigem SO_3 unter Bildung des Sesquioxydes reagiert, da dann die Anzahl Moleküle in der Lösung nicht verändert wird, mithin kein neuer osmotischer Druck auftritt. Ist jedoch der Schwefel als solcher gelöst oder nur in additiver Bindung mit seinem Lösungsmittel (also Pyroschwefelsäure, nicht Anhydrid), so muss es aus den eben erwähnten Gründen (durch Erhöhung der Molekülzahl) eine Gefrierpunktserniedrigung hervorrufen. Dieses ist nun tatsächlich der Fall, wie folgende Zahlen zeigen.

Molekulargewichtsbestimmung II in SO_3-haltiger Pyroschwefelsäure.

S in g	Lösungsmittel in g	Δt in Grad	Molekulargewicht	Atomfaktor
1·0260	531·3	0·283	71·6	2·23
2·1600		0·633	67·5	2·10

(Atomgewicht von Schwefel: 32·06.)

Vorstehende Bestimmung ist ausgeführt bei einem mehr als dem aufgelösten Schwefel äquivalentem Überschuss von SO_3 in der Pyro-

schwefelsäure. Da sich trotzdem eine Gefrierpunktserniedrigung ergeben hat, kann bei diesen Lösungen kein Schwefelsesquioxyd entstanden sein. Es besteht nunmehr in der Pyroschwefelsäure nur noch die Möglichkeit des Vorhandenseins von gelöstem elementaren Schwefel, oder eines Anlagerungsproduktes von der Form $S(H_2S_2O_7)_x$. Welches von beiden das wahrscheinlichere ist, wird noch weiter unten diskutiert werden. Hier sei nur bereits erwähnt, dass diese Resultate in vollem Einklang stehen mit den analogen Ergebnissen von A. **Hantzsch**[1]) bei der Molekulargewichtsbestimmung von Tellur in der gewöhnlichen Schwefelsäure. Auch hier ergab sich (und zwar aus anderen Gründen), dass bei diesen Lösungen nicht das Tellur als $TeSO_3$ vorlag. Auf das nähere wird erst weiter unten beim Tellur eingegangen werden.

Der Gehalt an SO_3 der bei der eben besprochenen Molekulargewichtsbestimmung II benutzten Pyroschwefelsäure wurde auf zweierlei Weise ermittelt. Durch den Vergleich des dabei benutzten Beckmannthermometers mit einem in Celsiusgrade geteiltem Thermometer wurde der Schmelzpunkt der benutzten SO_3-haltigen Pyroschwefelsäure bestimmt. Er betrug 34·76° C. Aus dem Verlaufe der Schmelzpunktskurve von SO_3-H_2O-Gemischen in Fig. 1 kann die Zusammensetzung obiger Pyroschwefelsäure aus ihrem Schmelzpunkt entnommen werden. Da die Kurve mehrmals die Temperatur 34·76° C passiert, ist die Kenntnis der ungefähren Zusammensetzung des Gemisches notwendig. In unserem obigen Falle war die ungefähre Zusammensetzung aus der Herstellung bekannt.

Eine Parallelbestimmung des SO_3-Gehaltes der verwandten Säure wurde chemisch-analytisch ausgeführt, indem eine bestimmte Menge der Pyroschwefelsäure in viel Wasser gelöst und als $BaSO_4$ gefällt wurde. Da es nicht angängig ist, eine rauchende Schwefelsäure in kleinen Mengen in ein Wägegläschen zu bringen und nach dem Wägen direkt in Wasser zu geben, wurde eine besondere Pipette zur Entnahme, Wägung und Verdünnung mit Wasser benutzt. Dieselbe lief beiderseitig in enge Kapillaren aus, die einerseits den Zutritt von feuchter Luft verhinderten, andererseits ein leichtes Auflösen der Pyroschwefelsäure gestatteten. Die Pipette wurde unter Wasser getaucht, ihr oberer Hahn geöffnet, und da ihre Auslaufzeit etwa 20 Minuten betrug, wurde der sonst so stürmische Verlauf der Auflösung verhindert. Die Pipette wurde nach der Leerung mehrmals mit Wasser nachgespült.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 271 (1908).

Analyse der anhydridhaltigen Pyroschwefelsäure der Molekulargewichtsbestimmung II.

Einwage: 0·9784 g Säure.

Diese werden in $^3/_4$ Liter Wasser gelöst, auf 1000 cm³ aufgefüllt, und je 200 cm³ dieser Lösung mit $BaCl_2$ gefällt.

Gefunden $BaSO_4$: 0·5147 g und 0·5168 g.

Ergebnisse der Analysen:

Der Gehalt an SO_3 der verwandten Pyroschwefelsäure ergibt sich aus der Bestimmung als $BaSO_4$ zu . . . . . . 90·21 %
und zu . . . . 90·58 „
aus der Schmelzpunktsbestimmung zu . . . . 90·34 „

Mittel: 90·38 %

Hieraus lässt sich leicht die dem Gehalt an freiem SO_3 äquivalente Menge Schwefel berechnen. Sie beträgt für die benutzte Menge Lösungsmittel (531·3 g) 1·043 g S also mehr als bei dem Versuche gelöst waren.

Über die eigentümlichen Farbänderungen des gelösten Schwefels beim Entziehen des Lösungsmittels durch Wasserzusatz wird a. a. O. (Kolloidzeitschr. 1926) berichtet werden.

7. Selen in Pyroschwefelsäure. Selen kommt wie Schwefel in verschiedenen Modifikationen vor, von denen zwei Typen besonders hervorstechen: Metall und Metalloid. Es ist hier nicht der Ort, auf die zahlreichen Arbeiten über die Modifikationen desselben näher einzugehen, wobei erstere zumeist durch die eigenartige Lichtempfindlichkeit des metallischen Selens angeregt wurden.

Das metalloide Selen löst sich in der Pyroschwefelsäure mit grüner Farbe auf. Die Molekulargrösse dieser Lösung zeigt

Molekulargewichtsbestimmung III:

Selen in g	Lösungsmittel in g	Δt in Grad	Molekulargewicht	Atomfaktor
0·6736 }	368·8	0·140	137	1·73
0·1944 }		0·230	148	1·87
1·2245	372·3	0·200	173	2·18

(Atomgewicht von Selen: 79·2.)

Wie man sieht, kommt dem Selen als Metalloid aufgelöst dieselbe Molekulargrösse Se_2 wie dem Schwefel in der Pyroschwefelsäure zu.

Die metalloide Modifikation des Selens wandelt sich bei Temperaturerhöhung bei etwa 130° C monotrop in eine metallische Modifikation um. Untersucht man nun, bis zu welchem Dispersitätsgrade herab man noch diese Umwandlung konstatieren kann, so ergeben sich folgende Resultate: Ein sehr fein zerriebenes Pulver zeigt die Erscheinung der Umwandlung noch sehr deutlich. Geht man zu einer Lösung über, in der das Selen ausgesprochen kolloide Dimensionen besitzt, etwa in einer konzentrierten Schwefelsäure, so zeigt auch diese noch einen deutlichen Umschlagspunkt in dem Temperaturgebiet um 130°. Die Umwandlung gibt sich äusserlich durch einen starken Wechsel der Aufsichtsfarbe zu erkennen. Dieselbe ist bei dem kolloiden metalloiden Selen ein grelles Ziegelrot, während die entsprechende Lösung des metallischen Selens eine schwarze Aufsichtsfarbe besitzt. Erhitzt man endlich die (in der Durchsicht) grüne molekulare Lösung des Selens, so zeigt sich auch in diesem Temperaturgebiet ein kräftiger Farbenumschlag von Grün nach Gelbrot.

Um zu untersuchen, was bei diesem Umschlag in der Lösung passiert, wurde dieser Vorgang im Beckmannapparat ausgeführt. Es wurde metalloides Selen aufgelöst und die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Dann wurde der ganze Apparat in einem Schwefelsäurebad auf über 130° erwärmt und nach erfolgtem Farbumschlag wieder abgekühlt und von neuem die Gefrierpunktserniedrigung ermittelt. Das Resultat zeigt

Molekulargewichtsbestimmung IV:

Selen in g	Lösungsmittel in g	Δt in Grad	Molekulargewicht	Atomfaktor
1·4872	427·3	0·220	166	2·10
	umgeschlagen	0·456	80	1·01

(Atomgewicht von Selen: 79·2.)

Durch die Temperaturerhöhung ist das Selen aus dem bimolekularen Zustand in den monomolekularen übergegangen. Man hat also die interessante Tatsache vor sich, dass man die Umwandlung eines Metalloids in ein Metall über alle Dispersitätsgrade hinweg verfolgen kann bis zu molekularen Dimensionen. Hier geht die metalloide Modifikation bimolekular in Lösung und zeigt somit das für gelöste Metalloide typische Verhalten der Bildung polymerer Molekeln (z. B. Br_2, J_2, O_2, S_2 usw.). Beim Umwandlungspunkt des Metalloids

in das Metall spaltet sich in der Lösung das Selenmolekül Se_2 in zwei Selenatome Se, geht also in den für Metallösungen und Dämpfe charakteristischen atomistischen Zustand über.

Man kann also auch sagen, dass das Molekülgitter des gelösten metalloiden Selens durch Erwärmen beim Umwandlungspunkt in das Atomgitter des gelösten metallischen Selens umschlägt, die mit einer stark positiven Wärmetönung ist, wie eine gelegentliche Explosion bei starker Überhitzung mit aller wünschenswerten Deutlichkeit zeigte. Vielleicht eignet sich diese Reaktion besonders gut zur Messung der so wichtigen Energiedifferenz der beiden Gitter. Auch liegt es nahe, diese Systeme in bezug auf ihre lichtelektrischen Eigenschaften zu untersuchen bzw. auf die Gültigkeit des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes, da Veränderungen dieser Systeme gut quantitativ gefasst werden könnten. Der beobachtete Umschlag von Molekül- in Atomgitter regt auch eine röntgenoskopische Analyse der Selenmodifikationen an im Hinblick auf die bekannte Frage nach den Ursachen ihrer verschiedenen Lichtempfindlichkeit und in Analogie zu dem bemerkenswerten Zusammenhang zwischen Magnetisierbarkeit und Gitterstruktur von Legierungen[1]).

Im Einklang mit diesen Versuchen stehen die Messungen von E. Moles[2]) über den Molekularzustand des Selens in der gewöhnlichen Schwefelsäure. Moles findet je nach der Modifikation des Selens, die er auflöst, bei der metallischen eine gelbrote, atomistische und bei der metalloiden Modifikation eine grüne, bimolekulare Lösung: „On a remarqué une différence dans la grandeur moléculaire du sélénium selon la modification employée. Le sélénium cristallisé présente des molécules simples, tandis que le sélénium rouge amorphe présente des molécules doubles.“ Moles legt allerdings die Resultate im Sinne der Sulfoxydtheorie aus, der zufolge also das Selen einmal die Verbindung $SeSO_3$, das andere Mal $(SeSO_3)_2$ mit der Schwefelsäure bildet. Vielfach erhält er auch sehr viel grössere Molekulargewichte, was damit zusammenhängt, dass im Gebiet der gewöhnlichen Schwefelsäure bereits Polymerisationserscheinungen auftreten.

Eine besondere Beachtung wurde noch der Temperatur des Umwandlungspunktes zuteil. Es war zu vermuten, dass infolge des verschiedenen Dampfdruckes verschieden grosser Teilchen bei den kleineren Teilchen, die gemäss der W. Thomsonschen[3]) Formel einen

[1]) Siehe F. Kirchner, Ann. d. Physik **69**, 59 (1922).
[2]) Journ. Chim. Phys. **13**, 207 (1915).
[3]) Phil. Mag. **42** (4), 448 (1871); Proc. Roy. Soc. Edinb. 1869—70.

grösseren Dampfdruck besitzen als die grossen, eine Herabsetzung des Umwandlungspunktes zu beobachten sei. Die molekulare Lösung müsste also dann den niedrigsten Umwandlungspunkt besitzen. Leider sind die Umwandlungstemperaturen so wenig gut reproduzierbar, dass ein immerhin sehr kleiner Effekt, wie die Dampfdruckerhöhung kleiner Teilchen, nicht festgestellt werden konnte. Auch bei der weitgehendsten gleichmässigen thermischen Behandlung (Erhitzungsgeschwindigkeit) der Lösungen war kein reproduzierbarer Umwandlungspunkt zu erreichen, was übrigens auch von den in der Literatur angegebenen Umwandlungspunkten für das grobdisperse Material gilt.

Bei der experimentellen Ausführung der Umwandlung im Beckmannapparat ist es notwendig, an Stelle des Stopfens *A* (Fig. 8) einen eingeschliffenen Rückflusskühler einzusetzen, der ein Rohr mit einer Trockensubstanz enthält, um einerseits ein Abdestillieren von SO_3 aus dem Lösungsmittel und andererseits einen Zutritt von Wasser in den Apparat zu verhindern. Bei diesen hohen Temperaturen ist der Dampfdruck des SO_3 in der Pyroschwefelsäure schon so gross, dass ohne diese Vorsichtsmassregel merkliche Mengen sich verflüchtigen würden und damit die Zusammensetzung des Lösungsmittels sich ändern würde.

Über die Farbänderungen der Lösungen sowie über die Rückverwandlung der atomistisch gelösten, metallischen Modifikationen durch Koagulation wird in der Kolloidzeitschr. berichtet werden.

8. Tellur in Pyroschwefelsäure. Das Tellur, das ja bereits ausgesprochen metallischen Charakter besitzt, löst sich monomolekular mit blutroter Farbe in der Pyroschwefelsäure auf.

Molekulargewichtsbestimmung V:

Tellur in g	Lösungsmittel in g	Δt in Grad	Molekulargewicht	Atomfaktor
1·7079	427·3	0·256	164	1·28
0·6432	390·1	0·142	122	0·96

(Atomgewicht von Tellur: 127·5.)

Das Tellur ist wegen seiner ausgesprochen metallischen Eigenschaften nur monomolekular in Pyroschwefelsäure löslich. Dieses Resultat steht im Einklang mit denen von A. Hantzsch[1]. Hantzsch

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 257 (1908).

findet das Molekulargewicht des Tellurs in gewöhnlicher Schwefelsäure identisch mit seinem Atomgewicht. Die Annahme einer Verbindung $TeSO_3$, entsprechend dem Schwefelsesquioxyd S_2O_3, kann Hantzsch nicht bestätigen. Das Tellur müsste nämlich in diesem Falle nach der Gleichung $Te + H_2SO_4 = TeSO_3 + H_2O$ reagieren und das freiwerdende Wasser müsste infolge seiner elektrolytischen Dissoziation (als Schwefelsäure) eine starke Gefrierpunktserniedrigung hervorrufen, was jedoch nicht eintritt. Hantzsch fasst das Tellur als Tellurschwefelsäure $Te(H_2SO_4)_n$ gelöst auf.

Die vorangehenden Versuche am Schwefel, Selen und Tellur dürften gezeigt haben, dass es vielleicht am einfachsten und zweckmässigsten ist, diese Elemente als solche in der Pyroschwefelsäure gelöst zu betrachten. Damit dürften die Molekulargewichtsbestimmungen sowie die merkwürdigen Reaktionen des gelösten Selens am einfachsten zu erklären sein. Selbstverständlich können wir auch bei diesen Lösungen eine Anlagerung des gelösten Stoffes an das Lösungsmittel annehmen, wie wir es auch in allen übrigen, einfacheren Fällen von Lösungen tun.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die spezifischen Wärmen der flüssigen und festen Pyroschwefelsäure ($SO_3 . {}^1/_2 H_2O$), ferner ihre Schmelzwärme zum erstenmal bestimmt. Aus der Schmelzwärme wurde die kryoskopische Konstante berechnet.

2. Es wurde ein Apparat, der die Kryoskopie dieses speziellen Lösungsmittels gestattet, beschrieben.

3. Es wurde festgestellt, dass sich Schwefel als S_2 in Pyroschwefelsäure auflöst. Die entsprechende Gefrierpunktserniedrigung tritt ebenfalls bei Anwesenheit eines Überschusses von SO_3 im Lösungsmittel auf. Es ist mithin die Bildung des sogenannten Schwefelsesquioxydes (S_2O_3) ausgeschlossen.

4. Das metalloide Selen löst sich in Pyroschwefelsäure ebenfalls als Se_2.

5. Dispersionen von metalloidem Selen jeden Dispersitätsgrades schlagen im Umwandlungsgebiet von etwa 130° in die metallische Modifikation um, erkennbar z. B. an einem kräftigen Farbumschlag. Auch molekulardisperse Lösungen zeigen diesen Umschlag. Es tritt

hierbei der Gitterumbau $Se_2 \rightarrow 2\,Se$ auf, was kryoskopisch nachgewiesen wurde.

6. Tellur löst sich in Pyroschwefelsäure nur als *Te* auf.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1922 bis 1923 teils im Physik.-chem. Institut der Universität Leipzig, teils im Privatlaboratorium des Verfassers ausgeführt. Für stets freundliches Interesse dankt der Verfasser Herrn Geheimrat M. Le Blanc und besonders Herrn Prof. Wo. Ostwald.

Leipzig, Februar 1926.

Lösungs- und Verdünnungswärmen von Salzen von grosser Verdünnung bis zur Sättigung. II.

Lithiumchlorid.

Von

E. Lange und **F. Dürr.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 26.)

Im Anschluss an die sechs Kalium- und Natriumhalogenide[1]) wurden mittels des bereits beschriebenen adiabatischen Kalorimeters die Lösungs- und Verdünnungswärmen des Lithiumchlorides im gesamten bei 25° zugänglichen Konzentrationsgebiet bestimmt. Im Laufe dieser Arbeit wurden an der Apparatur einige Änderungen angebracht, die zum Teil, soweit sie von gewissem allgemeineren Interesse sein könnten, zunächst zusammengestellt seien.

I. Allgemeine apparative Veränderungen[2]).

1. Thermometerklopfung: Zur Überwindung der Trägheit der Thermometerquecksilberfäden war bisher eine nach Art einer elektrischen Klingel selbsttätig unterbrechende, elektrische Klopfung[3]) verwendet worden. Es stellte sich jedoch heraus, dass bei dem lebhaften Tempo dieser Klopfung bei unseren Thermometern die Trägheit doch nicht so gut überwunden wird wie bei gleichmässiger Handklopfung durch weniger, aber stärkere Schläge. Aus diesem Grunde wurde an einer rotierenden Holzrolle unseres Hilfsthermostaten ein kommutatorartiger Schleifkontakt mit einem Segment angebracht, durch den dann die Stromunterbrechung des elektrischen Klopfers mit genügender Langsamkeit automatisch bewirkt werden konnte.

2. Der Widerstandsheizer[4]) zur elektrischen Aufheizung, der sich vor allem nach vollständiger Abdichtung der Austrittsstelle der Litzen

[1]) J. Wüst und E. Lange, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 161 ff. (1925); weiterhin zitiert als I. Vgl. auch Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 523 (1924).

[2]) Näheres vgl. Dissertation F. Dürr, München 1925.

[3]) I. S. 171.

[4]) I. S. 172.

aus der oberen Öffnung des Glasrohrs als vorzüglich konstant erwies, wurde an seinem verzinnten Kupfermantel nicht mehr zaponiert, da die Lackschicht doch nicht dauernd dicht hielt und bei Undichtwerden zwischen diese und die Metallschicht Lösung eindringen konnte, die im Laufe der Messungsreihen zum Auftreten von störenden Verdünnungswärmen Anlass geben konnte. Ein Angriff der Verzinnung durch die Salzlösungen ist bis jetzt nicht beobachtet worden[1]).

3. Ein einwandfreier Einwurf mittels des früher erwähnten Trichters[2]) erwies sich bei stark hygroskopischen Salzen in ungeschmolzenem pulverförmigen Zustande als undurchführbar, da das aus dem Wägerohr entleerte Salzpulver nicht quantitativ in die Kalorimeterflüssigkeit gelangte, sondern beim Einwurf zu einem kleinen Teil an den Trichterwandungen hängen blieb. Deshalb gingen wir beim *LiCl* zur Verwendung geschmolzener Salzperlen über, auf deren Darstellungsweise in einer späteren Mitteilung eingegangen werden wird, da die Methode inzwischen noch etwas verbessert worden ist. Mittels solcher Perlen hat sich die Einwurfsart mit dem Trichter auch bei hygroskopischen Salzen als brauchbar erwiesen, soweit es sich nicht um besonders kleine Wärmetönungen handelt. In letzterem Falle, wo die beim Einsetzen des Trichters anzunehmenden thermischen Störungen unter Umständen schon eine Rolle spielen können, ist das bereits vor kurzem[3]) im wesentlichen geschilderte Lamellenrohr gut brauchbar, wofür es ganz besonders vorteilhaft ist, das Salz in Form geschmolzener Perlen herstellen zu können. Diese Einwurfsart weist die Vorteile einer z. B. von E. Cohen[4]) verwendeten Methode auf, der die Salzportionen in dünnwandige Glaskölbchen einschmilzt und diese nach längerem thermischen Ausgleich im Kalorimeter zertrümmert. Sie vermeidet aber den Nachteil dieser Methode, die ein relativ grosses Kalorimeter zur Voraussetzung hat und dabei doch nur wenige (drei bis vier) Portionen während eines Einbaues zu messen gestattet. Das hier verwendete Lamellenrohr entspricht genau dem früher beschriebenen, nur dass statt des vollkommen bis zum Lamellenboden reichenden Glasstabes ein etwas verkürzter verwendet wurde, dessen unteres Drittel durch einen etwa $^3/_4$ mm dicken Platindraht ersetzt war, der infolge

---

[1]) Bei einem neuerdings in Gebrauch genommenen Heizer wurde der wasserdichte Metallmantel aus mit Gold gelötetem Platinblech hergestellt.

[2]) I. S. 181.

[3]) E. Lange und F. Dürr, Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 135 (1925).

[4]) E. Cohen, A. L. Th. Moesveld, W. D. Heldermann, Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 142 (1924).

seiner relativ leichten Biegsamkeit zwischen den vorsichtig auf der Glaslamelle aufgeschichteten Salzperlen bequem verschiebbar ist. Die Temperaturgleichheit zwischen dem einzubringenden Salz und der Kalorimeterflüssigkeit wird durch thermischen Ausgleich im Kalorimetergefäss selbst gewährleistet. Hierzu wäre es an sich am zweckmässigsten, das vorbereitete, durch den Kalorimeterdeckel eingeführte Lamellenrohr in die Flüssigkeit eintauchen zu lassen. Das ist jedoch nicht möglich, wenn, wie meist, mehrere Salzportionen in derselben Kalorimeterfüllung nacheinander gemessen werden sollen, weil beim Herausnehmen der entleerten Lamellenrohre Flüssigkeitsverluste unvermeidlich wären. Der thermische Ausgleich vollzieht sich aber auch dann, wenn das Lamellenrohr zunächst nur so weit in das Messingrohr des Kalorimeterdeckels eingesenkt wird, dass sich das Salz noch in dem vom Aussenbad umspülten Rohrteil befindet, somit also auf der Versuchstemperatur gehalten wird. Die Zeit zum thermischen Ausgleich kann verhältnismässig kurz sein, wenn das gefüllte Lamellenrohr unmittelbar zuvor während mehrerer Stunden im Hilfsthermostaten bei der Versuchstemperatur aufbewahrt worden ist. Um ein Verspritzen der Flüssigkeit im Kalorimetergefäss beim Einfallen der Salzperlen zu vermeiden, wurde einerseits von vornherein mit dem Lamellenrohr ein geeignet geformtes Stück Aluminiumblech mit einer unterhalb der Lamelle etwa unter 45° geneigten Rinne mit eingeführt, und anderseits wurde unmittelbar vorm Durchstossen der Lamelle das Rohr tiefer ins Kalorimeter geschoben, bis sein unterer Rand sich etwa 2 cm oberhalb des Flüssigkeitsspiegels befand. Weder im entleerten Lamellenrohr noch auf dem geneigten Ablaufblech liessen sich nach dem Versuch merkliche Spuren von Salzresten oder Flüssigkeitsspritzer nachweisen. Es sei betont, dass bei grossen Wärmetönungen (Effekte grösser als 0·5°) der Trichtereinwurf gleich gute Resultate ergab wie die Lamellenrohrmethode.

4. Bei Messungen der Verdünnungswärmen konnte die früher[1] beschriebene Vorrichtung zur Konzentrationsbestimmung nicht mehr verwendet werden, weil *LiCl* an der Glaswand eine ausserordentliche Haftfestigkeit aufweist, so dass die Eindampfkölbchen beim Abkühlen infolge der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Salz regelmässig sprangen. Da eine entsprechende Platinapparatur nicht zur Verfügung stand, wurde folgendermassen verfahren. Für das Eindampfen der Lösungen wurde ein Platintiegel verwendet, der, um

[1] I, S. 185.

die unvermeidlichen Salzspritzer nicht zu verlieren, in einem entsprechend grossen, reagenzglasartigen Gefäss mit aufsetzbarem Glashelm erhitzt wurde. Das Spritzen wurde dadurch gemildert, dass durch Absaugen der Luft mittels eines bis fast auf die Oberfläche der Flüssigkeit reichenden Glasrohres wenigstens im Anfang ihr Sieden verhindert wurde. Um die gegen Ende des Eindampfens trotzdem auftretenden Spritzer nicht mit fortzureissen, war das Absaugeglasrohr zu mehreren schraubenförmigen Windungen zusammengebogen, in denen sich die Salzspritzer fangen konnten. Nach dem Verdampfen der Hauptmenge des Wassers bis zur Trockene wurde das Glasrohr im Gefäss belassen, der aufgeschliffene Glashelm mit Ansatzrohr und Hahn aufgesetzt und das Ganze im Vakuum bei etwa 300° bis zur Gewichtskonstanz scharf getrocknet.

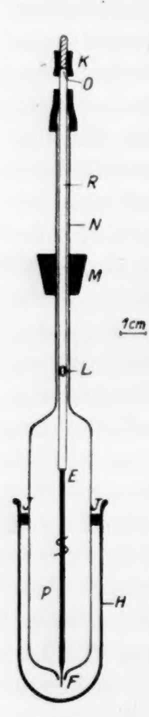
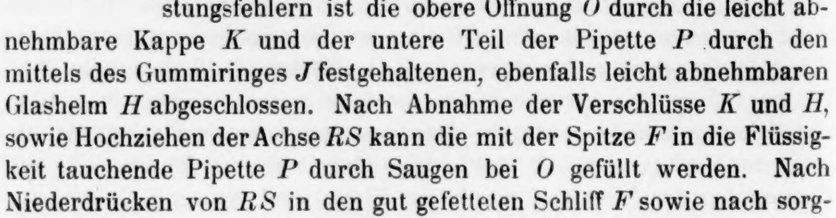


Fig. 1.
Einlaufpipette.

5. Bei Salzlösungen mit grosser Verdünnungswärme, wie sie z. B. bei hochkonzentrierten Lithiumchloridlösungen auftreten, ist es unbedingt nötig, die geringen Mengen von etwa 2 bis 4 g Verdünnungswasser mindestens auf $1^0/_{00}$ genau zu kennen. Da dies mit der bekannten Einlaufpipette von v. Steinwehr[1]) nicht möglich ist, weil man eine derart geringe Menge Wasser nicht genügend genau ausspritzen kann, so haben wir eine dieser Anforderung entsprechende Einlaufpipette verwendet. Ihre Gestalt ist aus nebenstehender Zeichnung ersichtlich: Die Öffnung F der Pipette P ist durch die eingeschliffene Spitze des Glasstabes S verschliessbar. Bei E geht der Glasstab in ein oben offenes, dünnes Glasrohr über, das auch im Innern der Pipette eine seitliche Öffnung L besitzt. Das Glasrohr R ist in dem nur wenig weiteren Rohransatz N der Pipette (durch die Gummimanschette G abgedichtet) verschiebbar. Zur Vermeidung von Verdunstungsfehlern ist die obere Öffnung O durch die leicht abnehmbare Kappe K und der untere Teil der Pipette P durch den mittels des Gummiringes J festgehaltenen, ebenfalls leicht abnehmbaren Glashelm H abgeschlossen. Nach Abnahme der Verschlüsse K und H, sowie Hochziehen der Achse RS kann die mit der Spitze F in die Flüssigkeit tauchende Pipette P durch Saugen bei O gefüllt werden. Nach Niederdrücken von RS in den gut gefetteten Schliff F sowie nach sorg-



[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 189 (1901).

fältiger Beseitigung der Flüssigkeitsreste an der Aussenwand wurde die Pipette nach Wiederaufsetzen der Verschlüsse gewogen. Die weitere Behandlung der so vorbereiteten Einlaufpipetten entsprach vollkommen derjenigen der mit Salzperlen gefüllten Lamellenröhrchen: Nach mehrstündigem thermischen Ausgleich im Hilfsthermostaten wurde die Einlaufpipette bei abgenommenem Helm *H* in das Messingrohr des Kalorimeterdeckels eingeführt, in dem sie durch den Stopfen *M* verschiebbar gehalten ist. Der Ausfluss des Pipetteninhaltes erfolgte dann leicht durch Öffnen der Spitze *F*. Da die Pipette sich nicht plötzlich entleert, ändert sich infolge der auftretenden Verdünnungswärme die Temperatur des Kalorimeterinhaltes sowie des Aussenbades und damit auch die Temperatur des die Pipette umgebenden Messingrohres schon, während sich eine kurze Zeit hindurch ein Teil des auf der Ausgangstemperatur befindlichen Wassers noch in derselben befindet. Da dies merkliche Temperaturänderungen des einfliessenden Verdünnungswassers zur Folge haben kann, so ist es unerlässlich, die Pipette unmittelbar vor dem eigentlichen Versuch tiefer zu schieben, wodurch ausserdem Spritzerbildung beim Einlauf vermieden wird. Durch Zurückwägen der wieder mit ihren Verschlüssen versehenen Pipette konnte das Gewicht der ausgeflossenen Wassermenge mit genügender Genauigkeit festgestellt werden.

II. Reindarstellung des Lithiumchlorids.

1. Zur Reindarstellung des zu verwendenden Salzes kam der von Th. W. Richards und H. H. Willard[1]) eingeschlagene Weg über das Fluorid nicht in Frage, da uns die nötigen Platingeräte nicht zur Verfügung standen. Deshalb wurde das Salz folgendermassen dargestellt: Li_2CO_3 hat bekanntlich einen negativen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit, während seine in erster Linie zu erwartenden Verunreinigungen, vor allem die störenden fremden Alkalisalze, sich in der Hitze leichter lösen. Daher wurde bei dem Reinigungsprozess käufliches reinstes Lithiumkarbonat von Kahlbaum in eisgekühltem, zweimal destilliertem Wasser gelöst und filtriert. Nach dem Eindampfen der Lösung auf etwa $^1/_3$ ihres ursprünglichen Volumens wurde die die Verunreinigungen enthaltende Mutterlauge von dem ausgeschiedenen festen Salz in der Hitze abfiltriert und verworfen. Zur Überführung des ausgewaschenen Li_2CO_3 ins Chlorid diente reinste Mercksche Salzsäure, die nach Zusatz einer Spur von $KMnO_4$ zwecks Zerstörung organischer Verunreinigungen aus einem Schnürkolben mittels Quarz-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **66**, 247 (1910).

kühlers destilliert worden war. Etwa 5% des Vorlaufes wurden wegen des möglichen Gehaltes an Eisen verworfen. Das durch Eindampfen der Lösung erhaltene Lithiumchlorid wurde zur grösseren Sicherheit noch zweimal umkristallisiert, in einer grossen Porzellanschale zur Milderung des starken Spritzens unter lebhaftem Umrühren möglichst rasch in die wasserfreie Form übergeführt und schliesslich zu Salzperlen umgeschmolzen.

2. Zur quantitativen Reinheitsprüfung erscheint die genaue Bestimmung des Chlorgehaltes besonders brauchbar, da alle in Frage kommenden Verunreinigungen, insbesondere die fremden Alkalichloride, den auf *LiCl* bezogenen Chlorgehalt erniedrigen müssen. Das durch das Schmelzen eventuell entstandene Hydroxyd lässt sich leicht nachweisen und in Rechnung setzen. Auf potentiometrischem Wege wurde nach Verfeinerung der Methode, worauf an anderer Stelle[1]) näher eingegangen wird, festgestellt, dass das geschmolzene *LiCl* einen Mindergehalt an *Cl* von 0·24% besass. Da durch acidimetrische Titration sich ein Gehalt an 0·17 Molprozent *LiOH*, offenbar von dem Schmelzen herrührend, nachweisen liess, betrug der eigentliche Mindergehalt an *Cl* 0·07%. Das kann erklärt werden durch den Gehalt an Fremdalkalien, von denne sämtliche, wenn auch nur in geringer Menge, bei einer genauen spektroskopischen Prüfung des *LiCl* festgestellt werden konnten. Nimmt man ein mittleres Atomgewicht der verunreinigenden Alkalien von 70 an, so ergibt sich, auf Salz umgerechnet, ein Gehalt des *LiCl* an fremden Alkalichloriden von 0·13 Molprozenten. Das *LiOH* hat eine wesentlich positivere Lösungswärme als das *LiCl*, während die Fremdchloride umgekehrt eine negativere Wärmetönung besitzen; eine Überschlagsrechnung ergibt nun, dass die 0·17 Molprozent *LiOH* und die 0·13 Molprozent Fremdchloride sich in ihrer störenden Wirkung ungefähr aufheben werden. Auf jeden Fall bleibt der thermochemische Einfluss der Verunreinigungen des *LiCl* innerhalb der von uns später noch anzugebenden Fehlergrenzen von etwa 2‰, so dass an den Messergebnissen keine systematische Korrektur angebracht werden musste.

III. Messergebnisse.

1. Die Lösungs- und Verdünnungswärmen des Lithiumchlorids wurden bei 25° analog den anderen Salzen[2]) zum grössten Teil durch Messung intermediärer Lösungswärmen, in der Nähe der Sättigung

---

[1]) E. Lange und E. Schwartz, Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 240 (1926).
[2]) Vgl. I, S. 180 und 181.

durch Bestimmung von Verdünnungswärmen gewonnen. Es wurden zwei Hauptversuche zu je etwa 30 Einzelportionen ausgeführt[1]. Beim ersten Hauptversuch wurde die verbesserte Einwurfsmethode mittels Lamellenrohres[2] verwendet, während beim Wiederholungsversuch zum Vergleich damit der Einwurf mit dem früher erwähnten Trichter erfolgte. Die beiden Versuche dauerten je 12 Tage, wobei während der Nachtstunden das Kalorimeter mit Hilfe eines guten Thermoregulators konstant auf Versuchstemperatur gehalten wurde. Der letzte Wasserwert vom vorhergehenden Versuchstag wurde zu Beginn des nächsten Tages wiederholt; da beide Werte stets innerhalb der Versuchsfehler gleich waren, konnten wir mit genügender Sicherheit schliessen, dass in der Zwischenzeit von etwa 7 Stunden keine merklichen thermischen Störungen, z. B. durch Verdunstung, eingetreten waren. Bei der graphischen Darstellung der experimentellen Wasserwerte der beiden Hauptversuche zeigte sich, dass die interpolierte Kurve der zweiten Messreihe gegen die der ersten um etwa 0·85 cal. tiefer lag, was darauf zurückzuführen war, dass nach der ersten Hauptmessung das Innenthermometer sowie der Mantel des Ätherkühlers ausgewechselt worden waren. Von der Realität dieser Verschiebung überzeugten wir uns noch durch einen besonderen, später anzuführenden Einzelversuch. Es sei bemerkt, dass die Wasserwerte in der Nähe der Sättigungskonzentration, die aus den Wasserwertsbestimmungen der später zu erwähnenden Verdünnungswärmen durch einfache Umrechnung gewonnen wurden, sich befriedigend an die Wasserwertkurve der zweiten Hauptmessung anschlossen.

In den Tabellen 1, 2 und 3 sind die zur Berechnung der Lösungswärmen verwendeten Wasserwerte im allgemeinen experimentelle Werte; nur in einigen Fällen, bei etwas stärkerer Abweichung der Einzelwerte von den erwähnten interpolierten Kurven wurden interpolierte Werte verwendet. Diese sind in den Tabellen durch Einklammern kenntlich gemacht. Die errechneten intermediären und integralen Lösungswärmen sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Die aus dem ersten Versuche stammenden Werte sind durch ○, die von der zweiten Messreihe herrührenden durch ♂ veranschaulicht und lassen keinen systematischen Unterschied zwischen beiden erkennen.

---

[1] Bei diesen Messungen konnten wir uns der wertvollen Mitarbeit von Herrn cand. chem. M. v. Stackelberg erfreuen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.

[2] Vgl. Anm. 3, S. 362.

Tabelle 1 (1. Hauptversuch) [1].

Wassermenge bis Portion 10: 160·17 g; von da an beträgt die Wassermenge: 153·72 g. Heizstärke bis Portion 10: 0·7010$_5$ cal./sec.; von da an beträgt die Heizstärke: 0·7030$_2$ cal./sec. Konzentration der Ausgangslösung nach dem Wiedereinbau: 6·901 Mol $LiCl$/100 Mol H_2O; Wasserwert: 170·69 cal./Grad.

Gewicht der Einzelportion g	Gemessene Wasserwerte cal./Grad	Wahre Temperaturdifferenz Grad C	Wärmetönungen cal.	Intermediäre Lösungswärmen		Integrale Lösungswärmen	
				Konzentration in Mol $LiCl$/100 Mol H_2O	Λ_c' cal./Mol	Konzentration in Mol $LiCl$/100 Mol H_2O	L_c cal./Mol
2·5334	179·51	+2·8744	+516·0	0·336	+8640	0·672	+8640
2·6271	178·92	2·9398	526·0	1·021	8493	1·369	8565
2·8166	178·18	3·1150	555·0	1·743	8359	2·116	8492
2·9058	177·69	3·1825	565·5	2·502	8255	2·887	8429
2·7718	177·59	3·0041	533·4	3·255	8163	3·622	8375
2·9961	177·20	3·2040	567·7	4·020	8038	4·417	8315
3·1720	177·18	3·3300	590·0	4·838	7890	5·259	8247
3·1183	177·12	3·2234	570·9	5·672	7767	6·086	8181
3·1715	176·97	3·2052	567·2	6·506	7587	6·927	8109
3·1064	(177·03)	3·0872	546·5	7·339	7463	7·751	8040
3·0682 [2]	(170·60)	3·1571	538·6	7·325	7447	7·749	8038
3·0744	(170·80)	3·0906	527·9	8·174	7284	8·599	7963
3·0795	170·90	3·0125	514·8	9·025	7092	9·450	7885
3·0039	(171·42)	—	(489·0)	9·866	6905	10·281	7806
3·3990	171·87	3·1025	533·2	10·751	6655	11·221	7709
3·2091	(172·35)	2·8472	490·7	11·664	6487	12·108	7619
3·5574	173·08	3·0279	524·1	12·600	6249	13·091	7517
3·7136	173·69	3·0147	523·6	13·604	5981	14·118	7405
3·6914	174·44	2·8444	496·2	14·628	5702	15·138	7290
3·9318	175·56	2·8488	500·1	15·682	5396	16·225	7163
4·0156	176·51	2·7080	478·0	16·780	5049	17·335	7028
4·1401	178·20	2·5775	459·3	17·905	4706	18·479	6884
4·6992	179·49	2·6689	479·0	19·129	4324	19·778	6716
5·1187	181·36	2·5672	465·6	20·488	3859	21·197	6525
5·8751	183·08	2·5878	473·7	22·009	3421	22·821	6304
5·9943	184·88	2·2391	414·2	23·650	2931	24·478	6076
6·1643	187·03	1·9182	358·8	25·330	2469	26·182	5841
6·1292	188·95	1·5626	295·2	27·229	2043	27·877	5610
6·2781	(191·23)	1·2859	245·9	28·744	1662	29·612	5379
6·1528	193·24	0·9922	191·7	30·462	1322	31·313	5158
6·0236	195·60	(0·7696)	150·5	32·145	1060	32·978	4952

[1] Die in den Tabellen angegebenen Zwischenzahlenwerte sind aus rein rechnerischen Gründen zum Teil mit zu grosser Genauigkeit angegeben. Die Schlussresultate sind entsprechend der ihnen zukommenden Genauigkeit abgerundet. Sämtliche Gewichtsangaben sind auf Vakuum umgerechnet. Interpolierte Werte sind eingeklammert.

[2] Beim ersten Hauptversuch musste das Kalorimetergefäss infolge einer Störung nach den ersten 10 Portionen ausgebaut werden. Der Versuch wurde mit einer frisch hergestellten Lösung fortgesetzt, deren Konzentration und Wasserwert oben angegeben sind.

2. Um den Verlauf der Lösungswärmen im Gebiete geringerer Konzentration möglichst sicher zu stellen, wurden vier Sondermessreihen ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 3 zusammengefasst sowie in Fig. 3 graphisch dargestellt sind. Die Resultate dieser Sondermessungen gestatteten, den Kurvenanfang mit der unerwarteten Krümmung im Konzentrationsgebiet von etwa 0·15 bis 0·5 Mol $LiCl$/100 Mol H_2O genauer festzulegen.

Tabelle 2 (2. Hauptversuch).

Wassermenge: 153·72 g. Heizstärke: $0{\cdot}7030_2$ cal./sec. Aus Gründen der Zeitersparnis sind bei einigen Salzportionen die Wärmetönungen oder wenigstens die Wasserwerte nicht gemessen worden.

Gewicht der Einzelportion g	Gemessene Wasserwerte cal./Grad	Wahre Temperaturdifferenz Grad C	Wärmetönungen cal.	Indermediäre Lösungswärmen		Integrale Lösungswärmen	
				Konzentration in $\frac{\text{Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$	Λ'_c cal./Mol	Konzentration in $\frac{\text{Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$	L_c cal./Mol
0·8318	172·68	+0·9888	+170·8	0·115	+8708	0·230	+8708
2·4195	172·21	2·8457	490·1	0·564	8592	0·899	8621
2·6275	(171·60)	3·0563	524·5	1.262	8467	1·625	8552
2·6917	170·99	3·0971	529·6	1·997	8346	2 369	8488
2·7293	(170·50)	3·1028	529·0	2·746	8234	3·124	8423
2·7970	170·48	3·1386	535·1	3·510	8114	3·897	8361
3·0621	—	—	(567·8)	4·320	7990	4·743	8296
2·9240	170·05	3·1907	542·6	5·147	7871	5·551	8234
2·9353	—	—	(533·5)	5·957	7710	6·363	8167
2·8992	(169·80)	3·0402	516·2	6·763	7553	7·164	8098
3·0052	(169·85)	3·0877	524·5	7·579	7403	7·995	8025
3·0557	170·00	3·0643	520·9	8·417	7231	8·839	7950
3·3196	170·38	—	(550·2)	9·298	7030	9·757	7864
3·1219	170·67	2·9500	503·5	10·189	6841	10·620	7781
3·2421	171·16	2·9725	508·5	11·068	6657	11·516	7693
3·8073	—	—	(573·5)	12·042	6390	12·569	7584
4·0176	—	—	(580·1)	13·124	6125	13·679	7465
3·3969	172·90	2·7052	467·7	14·149	5841	14·618	7369
3·5715	(174·00)	2·6947	468·9	15·112	5569	15·605	7256
4·5448	—	—	(558·8)	16·234	5216	16·862	7096
4·2114	176·50	2·7342	482·7	17·444	4863	18·026	6952
5·0251	—	—	(526·9)	18·720	4448	19·415	6773
5·5008	179·61	2·8801	517·3	20·175	3989	20·935	6571
6·0209	—	—	(492·2)	21·767	3468	22·600	6342
6·5322	183·75	2·4842	456·5	23·502	2964	24·405	6092
7·5015	186·18	2·3010	428·4	25·442	2423	26·479	5803
8·8699	(189·00)	2·0601	389·4	27·705	1862	28.931	5436
7·5774	192·00	1·3019	250·0	29·978	1399	31·025	5196

Tabelle 3.

Versuche über die Lösungswärmen des $LiCl$ im Gebiete geringer Konzentration.

Wassermenge für Versuchsreihe 1 und 2: 200·21 g. Wassermenge für Versuchsreihe 3 und 4 sowie für den Einzelversuch: 153·72 g. Heizstärke für Versuchsreihe 1: 0·6984 cal./sec. für Versuchsreihe 2: $0{\cdot}7010_5$ cal./sec. Heizstärke für Versuchsreihe 3 und 4 sowie für den Einzelversuch: $0{\cdot}7030_2$ cal./sec.

Gewicht der Einzelportion g	Gemessene Wasserwerte cal./Grad	Wahre Temperaturdifferenz Grad C	Wärmetönungen cal.	Intermediäre Lösungswärmen		Integrale Lösungswärmen	
				Konzentration in $\frac{\text{Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$	Λ_c cal./Mol	Konzentration in $\frac{\text{Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$	L_c cal./Mol
1. Versuchsreihe:							
0·3708	221·96	+0·3445	+ 76·5	0·039	+8744	0·079	+8744
0·3994	220·83	0·3719	82·1	0·121	8718	0·164	8731
0·8907	222·91	0·8140	181·5	0·258	8638	0·353	8681
0·9032	222·68	0·8222	183·1	0·448	8595	0·544	8652
1·1992	(222·37)	1·0866	240·0	0·671	8546	0·799	8600
2. Versuchsreihe:							
0·6778	222·93	+0·6265	+139·7	0·072	+8740	0·144	+8740
0·6586	223·08	0·6047	134·9	0·214	8685	0·284	8711
0·6787	(222·35)	0·6196	137·8	0·356	8603	0·428	8676
0·6687	222·38	—	(135·5)	0·499	(8589)	0·570	8654
0·7922	222·35	0·7167	159·4	0·654	8530	0·738	8626
0·6147	221·10	0·5590	123·6	0·803	8526	0·868	8611
Einzelversuch:							
1·2287	172·91	+1·4546	+251·2	0·170	+8668	0·340	+8668
3. Versuchsreihe:							
2·3836	173·11	+2·8061	+485·8	0·329	+8645	0·659	+8645
2·3513	172·60	2·7342	471·9	0·984	8514	1·309	8580
2·3343	(172·00)	2·6815	461·2	1·631	8362	1·954	8514
4. Versuchsreihe:							
1·6525	173·57	+1·9442	+337·5	0·228	+8662	0·457	+8662
2·6242	172·84	3·0528	527·7	0·819	8529	1·182	8581
2·5355	172·17	2·9132	501·6	1·533	8391	1·883	8510
2·6760	(171·63)	3·0578	524·8	2·253	8319	2·623	8456

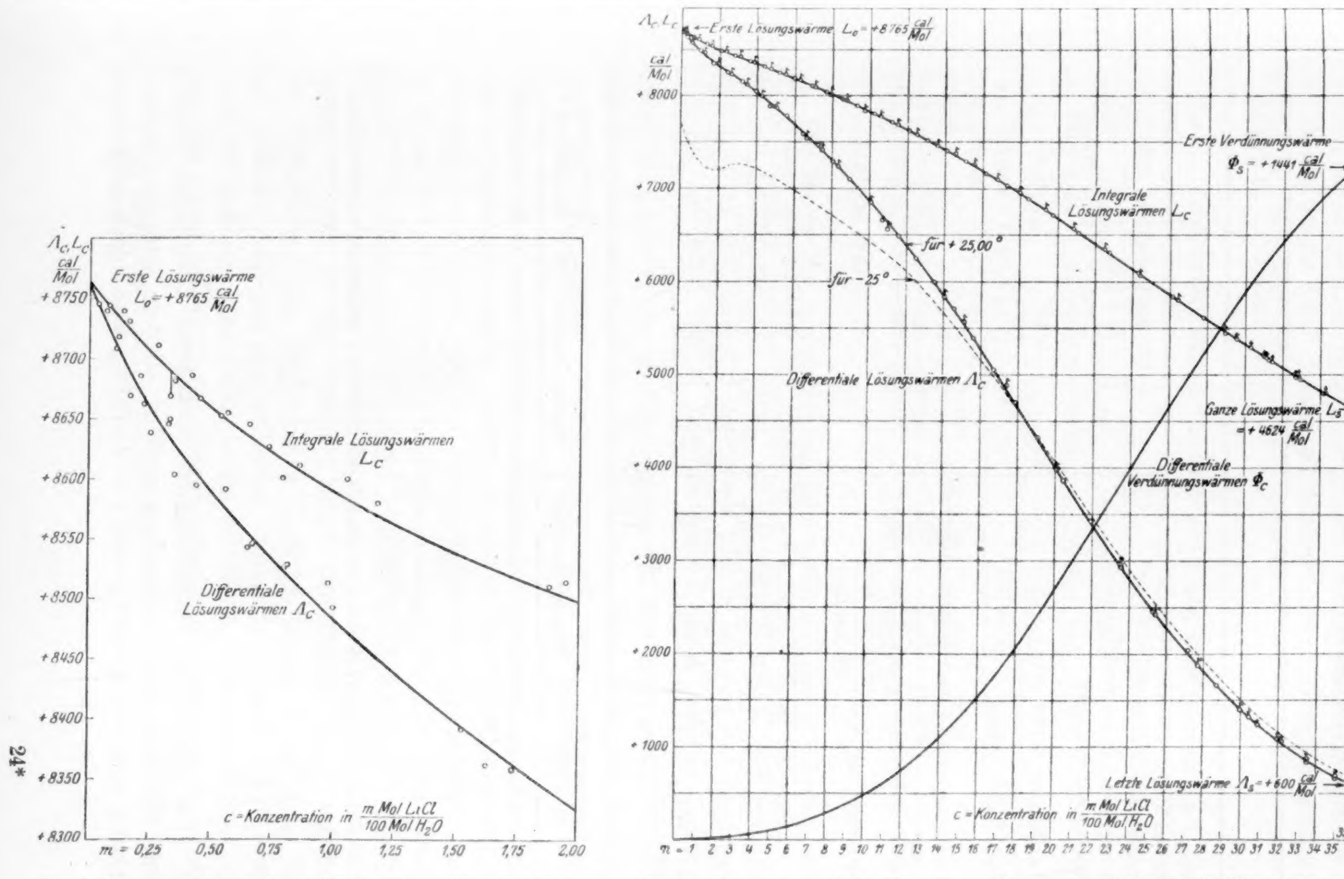


Fig. 3. Lösungswärmen des $LiCl$ in geringer Konzentration.

Fig. 2. Lösungs- und Verdünnungswärmen des $LiCl$ bei 25·00°. $LiCl = 42·40$ g.

3. Zur Bestimmung der „ganzen Lösungswärme" dienten zwei Verdünnungsversuche.

Tabelle 4.

	1. Versuch	2. Versuch
Menge der Ausgangslösung in g	10·871	10·860
Konzentration derselben (% $LiCl$)	45·734	45·734
Verdünnungswasser in g	180·19	180·19
Korrigierte Temperaturdifferenz	+ 2·206$_0$	2·213$_9$
Wasserwert (cal./Grad)	210·7$_0$	209·8$_5$
Verdünnungswärme cal.	+ 465·$_0$	+ 464·$_6$
Entstehende Lösung	4·972 g $LiCl$ · 186·09 g H_2O	4·967 g $LiCl$ · 186·08 g H_2O
Lösungswärme bei direkter Auflösung (cal.) . . .	+ 1007·$_1$	+ 1006·$_1$
Daraus berechnete „ganze Lösungswärme" L_s . .	+ 4624 cal./Mol	+ 4623 cal./Mol

Mittelwert für $s = \frac{35{\cdot}81 \text{ Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$ . . . . L_s = **4624 cal./Mol**

4. Lösungswärmen in der Nähe der Sättigung. Unter Benützung des obigen Wertes für die „ganze Lösungswärme" und der Resultate von zweimal je vier Messungen intermediärer Verdünnungswärmen wurden einige Lösungswärmen in der Nähe der Sättigung bestimmt.

Tabelle 5.

Wasserzugabe in g H_2O	Wahre Temperaturdifferenz in Grad	Zugehörige Wasserwerte cal./Grad	Verdünnungswärmen cal.
1. Verdünnungsversuch. Ausgangslösung: 162·42 g Lösung zu 45·708 % $LiCl$.			
3·987	+ 2·5786	121·95	+ 314·$_4$
3·770	+ 2·2685	125·36	+ 284·$_4$
4·140	+ 2·2037	129·17	+ 297·$_6$
3·894	+ 2·0063	132·63	+ 266·$_1$
2. Verdünnungsversuch. Ausgangslösung: 161·00 g Lösung zu 45·709 % $LiCl$.			
3·767	+ 2·4863	120·13	+ 298·$_7$
4·277	+ 2·6092	124·10	+ 323·$_8$
4·759	+ 2·6496	128·39	+ 340·$_2$
5·321	+ 2·6637	133·73	+ 356·$_2$

Die bei beiden Versuchsreihen verwendete Lithiumchloridlösung war allerdings nicht vollkommen gesättigt, sondern hatte eine Konzentration von $c = 45{\cdot}709\,\%$ statt $s = 45{\cdot}734\,\%$, was jedoch bei richtiger

Auswertung zu vollwertigen Resultaten führt. Es ist nur nötig, in der nachfolgenden Berechnung statt der ganzen Lösungswärme $L_s = +4624$ cal./Mol die daraus durch lineare Interpolation erlangte integrale Lösungswärme $L_c = +4628$ cal./Mol zu benutzen.

Tabelle 6. Berechnete Werte für L_c und Δ'_c.

Aus Verdünnungsversuch 1				Aus Verdünnungsversuch 2			
Integrale Lösungswärmen L_c		Intermediäre Lösungswärmen Δ'_c		Integrale Lösungswärmen L_c		Intermediäre Lösungswärmen Δ'_c	
cal./Mol	$\frac{\text{Mol Salz}}{100 \text{ Mol } H_2O}$	cal./Mol	$\frac{\text{Mol Salz}}{100 \text{ Mol } H_2O}$	cal./Mol	$\frac{\text{Mol Salz}}{100 \text{ Mol } H_2O}$	cal./Mol	$\frac{\text{Mol Salz}}{100 \text{ Mol } H_2O}$
+ 4807	34·219	+ 672	34·996	+ 4800	34·296	+ 649	35·088
+ 4970	32·877	+ 827	33·548	+ 4986	32·761	+ 823	33·529
+ 5140	31·512	+ 1047	32·194	+ 5181	31·206	+ 1056	31·984
+ 5292	30·330	+ 1237	30·921	+ 5387	29·634	+ 1318	30·420

Die Werte der integralen und intermediären Lösungswärmen, wie sie in Tabelle 6 zusammengestellt sind, kommen auch graphisch in Fig. 2 zur Darstellung. Die dort eingetragenen praktischen intermediären Lösungswärmen Δ'_c können ohne weiteres als differentiale Lösungswärmen Δ_c angesprochen werden, da die Krümmung der Kurvenstücke zwischen aufeinanderfolgenden Werten so gering ist, dass eine Korrektur vernachlässigt werden kann[1]). Nach der bereits früher[2]) erwähnten Formel: $L_c - \Delta_c = \frac{1}{c} \cdot \Phi_c$ sind die differentialen Verdünnungswärmen errechnet und in Fig. 2 eingetragen worden. Aus den ausgeglichenen Kurven für L_c, Δ_c und Φ_c sind in Konzentrationsintervallen von einem Mol die interpolierten Werte entnommen und in Spalte 2, 4 und 6 der Tabelle 7 zusammengestellt. Die durch Extrapolation erhaltene erste und letzte Lösungswärme sowie die anderen Einzelwerte, die ganze Lösungswärme L_s und die erste Verdünnungswärme Φ_s sind in der Tabelle 7 durch Einrahmung hervorgehoben. Die Unsicherheit der angegebenen Lösungswärmen dürfte sich bis auf ± 15 cal., die der extrapolierten Werte für L_0 und Δ_s auf etwa ± 20 cal. belaufen. Die Fehlergrenze für die Φ_c-Werte steigt von Beginn der Kurve bis zur Sättigungskonzentration bis auf etwa ± 10 cal.

1) Vgl. Dissertation E. Lange, Dresden 1924.
2) Vgl. I, S. 166.

Tabelle 7.

Interpolierte Lösungs- und Verdünnungswärmen des *LiCl*, isotherm bei 25·00°, mit zugehörigen Temperaturkoeffizienten.

Konzentration in $\frac{\text{Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$	Integrale Lösungswärme		Differentiale Lösungswärme		Differentiale Verdünnungswärme	
	L_c cal./Mol	$\frac{dL_c}{dT}$ cal./Mol Grad	Λ_c cal./Mol	$\frac{d\Lambda_c}{dT}$ cal./Mol Grad	Φ_c cal./Mol H_2O	$\frac{d\Phi_c}{dT}$ cal./Mol H_2O Grad
0	$L_0 = +8765$	[$+21{\cdot}_{4}$]	+ 8765	[$+21{\cdot}_{4}$]	0·0	0·0
0·25	8707	[$21{\cdot}_{7}$]	8660	[$22{\cdot}_{0}$]	$+0{\cdot}1_{2}$	0·0
0·5	8660	[$22{\cdot}_{0}$]	8590	[$22{\cdot}_{6}$]	$0{\cdot}3_{5}$	0·0
1·0	8590	[$22{\cdot}_{6}$]	8487	[$23{\cdot}_{8}$]	1·0	$-0{\cdot}0_{1}$
1·5	8540	[$23{\cdot}_{2}$]	8400	$23{\cdot}_{9}$	$2{\cdot}_{1}$	$-1{\cdot}0_{1}$
2·0	8500	$23{\cdot}_{8}$	8326	$22{\cdot}_{4}$	$3{\cdot}_{5}$	$+0{\cdot}0_{3}$
2·5	8455	$23{\cdot}_{3}$	8255	$20{\cdot}_{3}$	$5{\cdot}_{0}$	$0{\cdot}0_{8}$
3·0	8415	$22{\cdot}_{6}$	8200	$18{\cdot}_{7}$	$6{\cdot}_{5}$	$0{\cdot}1_{2}$
3·5	8378	$22{\cdot}_{0}$	8125	$17{\cdot}_{5}$	$8{\cdot}_{9}$	$0{\cdot}1_{6}$
4·0	8340	$21{\cdot}_{4}$	8045	$16{\cdot}_{7}$	$11{\cdot}_{8}$	$0{\cdot}1_{9}$
5·0	8265	$20{\cdot}_{3}$	7873	$15{\cdot}_{0}$	$19{\cdot}_{6}$	$0{\cdot}_{3}$
6·0	8187	$19{\cdot}_{3}$	7695	$13{\cdot}_{8}$	$29{\cdot}_{5}$	$0{\cdot}_{3}$
7·0	8105	$18{\cdot}_{4}$	7508	$12{\cdot}_{4}$	$41{\cdot}_{8}$	$0{\cdot}_{4}$
8·0	8015	$17{\cdot}_{7}$	7310	$12{\cdot}_{4}$	$56{\cdot}_{4}$	$0{\cdot}_{4}$
9·0	7925	$17{\cdot}_{0}$	7103	$10{\cdot}_{7}$	$74{\cdot}_{0}$	$0{\cdot}_{6}$
10·0	7830	$16{\cdot}_{2}$	6878	$8{\cdot}_{6}$	$95{\cdot}_{2}$	$0{\cdot}_{8}$
11·0	7730	$15{\cdot}_{4}$	6640	$6{\cdot}_{5}$	120	$1{\cdot}_{0}$
12·0	7630	$14{\cdot}_{6}$	6393	$5{\cdot}_{4}$	148	$1{\cdot}_{1}$
13·0	7525	$13{\cdot}_{9}$	6134	$4{\cdot}_{7}$	181	$1{\cdot}_{2}$
14·0	7417	$13{\cdot}_{2}$	5862	$3{\cdot}_{7}$	218	$1{\cdot}_{3}$
15·0	7304	$12{\cdot}_{6}$	5576	$3{\cdot}_{0}$	259	$1{\cdot}_{4}$
16·0	7185	$11{\cdot}_{9}$	5281	$2{\cdot}_{3}$	305	$1{\cdot}_{5}$
17·0	7065	$11{\cdot}_{3}$	4976	$1{\cdot}_{0}$	355	$1{\cdot}_{8}$
18·0	6945	$10{\cdot}_{7}$	4660	$-0{\cdot}_{2}$	411	$2{\cdot}_{0}$
19·0	6815	$10{\cdot}_{1}$	4340	$-0{\cdot}_{6}$	470	$2{\cdot}_{1}$
20·0	6683	$9{\cdot}_{6}$	4020	$-1{\cdot}_{5}$	533	$2{\cdot}_{2}$
21·0	6547	$9{\cdot}_{1}$	3704	$-1{\cdot}_{5}$	597	$2{\cdot}_{3}$
22·0	6410	$8{\cdot}_{6}$	3400	$-1{\cdot}_{8}$	662	$2{\cdot}_{3}$
23·0	6270	$8{\cdot}_{2}$	3104	$-1{\cdot}_{8}$	728	$2{\cdot}_{4}$
24·0	6131	$7{\cdot}_{8}$	2820	$-1{\cdot}_{9}$	797	$2{\cdot}_{4}$
25·0	5995	$7{\cdot}_{5}$	2552	$-1{\cdot}_{9}$	868	$2{\cdot}_{4}$
26·0	5859	$7{\cdot}_{2}$	2300	$-1{\cdot}_{9}$	925	$2{\cdot}_{4}$
27·0	5723	$6{\cdot}_{9}$	2058	$-1{\cdot}_{9}$	990	$2{\cdot}_{4}$
28·0	5588	$6{\cdot}_{6}$	1852	$-2{\cdot}_{0}$	1054	$2{\cdot}_{4}$
29·0	5452	$6{\cdot}_{3}$	1610	$-2{\cdot}_{0}$	1115	$2{\cdot}_{4}$
30·0	5336	$6{\cdot}_{1}$	1408	$-2{\cdot}_{0}$	1178	$2{\cdot}_{4}$
31·0	5203	$5{\cdot}_{9}$	1223	$-2{\cdot}_{0}$	1234	$2{\cdot}_{5}$
32·0	5072	$5{\cdot}_{6}$	1058	$-2{\cdot}_{0}$	1285	$2{\cdot}_{5}$
33·0	4952	$5{\cdot}_{4}$	913	$-2{\cdot}_{0}$	1333	$2{\cdot}_{5}$
34·0	4836	$5{\cdot}_{3}$	781	$-2{\cdot}_{0}$	1379	$2{\cdot}_{5}$
35·0	4717	$5{\cdot}_{1}$	663	$-2{\cdot}_{0}$	1419	$2{\cdot}_{5}$
$s = 35{\cdot}85$	$L_s = +4624$	$4{\cdot}_{9}$	$\Lambda_s = +600$	$-2{\cdot}_{0}$	$\Phi_s = +1441$	$2{\cdot}_{5}$

5. Vergleich mit früheren Messungen. Unsere Messresultate lassen sich nur in geringem Umfang mit den Angaben anderer Autoren vergleichen. J. Thomsen[1] hat bei 18° für die Konzentration $c = \frac{0.435 \text{ Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$ den Wert $L_c = +8440$ cal./Mol angegeben. Aus seinen unmittelbaren experimentellen Daten[2] errechnet sich jedoch für eine Konzentration von $\frac{0.473}{100}$ ein Wert $+8400$. Berechnet man demgegenüber mittels des später noch zu erwähnenden entsprechenden Temperaturkoeffizienten von $+22.0$ cal./Grad[3] aus dem aus unserer für 25° geltenden Kurve abgelesenen Wert von $L_c = +8665$ cal./Mol den vergleichbaren Wert für 18°, so ergibt sich $+8511$ cal./Mol. Da J. Thomsen selbst seinen Werten eine Unsicherheit von etwa 100 cal.[4] zuschreibt, erscheint die relativ grosse Abweichung nicht ungewöhnlich. De Forcrand[5] gibt in einer Zusammenstellung für $c = \frac{0.435}{100}$ und $t = 15°$ den Wert $L_c = +8370$ cal./Mol an. In gleicher Weise wie beim vorhergehenden Vergleich[3] finden wir für unser auf 15° umgerechnetes $L_c = +8452$ cal./Mol. Der Unterschied beträgt weniger als 1%, liegt aber noch ausserhalb der für unsere Werte angegebenen Fehlergrenzen.

Im übrigen kommen nur noch einige Verdünnungswärmen zum Vergleich in Betracht. Am besten eignen sich hierfür, wie schon früher beim KCl und $NaCl$[6], die von Th. W. Richards und A. W. Rowe[7] für 20° einschliesslich ihrer Temperaturkoeffizienten angegebenen und von uns damit auf 25° umgerechneten Werte. Aus unseren Messungen wurde einerseits für die molare Anfangskonzentration von Richards und Rowe von $\frac{4 \text{ Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$ der Wert $+8340$ cal./Mol und anderseits die zu den in Rubrik 1 der nachstehenden Tabelle 8 verzeichneten Endkonzentrationen gehörigen L_c-Werte entnommen und daraus die Verdünnungswärmen ermittelt.

[1] J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III, 199.
[2] Journ. f. prakt. Chemie [2] **11**, 238 (1875).
[3] Bei beiden Umrechnungen wurde der strenggenommen nur für eine mittlere Temperatur von 26·5° geltende Temperaturkoeffizient als im Gebiet von 15° bis 26·5° geltend angesehen.
[4] Journ. f. prakt. Chemie [2] **17**, 169 (1878).
[5] Comp. rend. **152**, 27 (1911).
[6] I. S. 191, 203.
[7] Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 770 (1921).

Tabelle 8.

Molare Endkonzentration in $\frac{\text{Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$	L_c nach Lange und Dürr, in cal./Mol	Verdünnungswärmen		Unterschied cal.
		nach Lange und Dürr, cal.	nach Richards und Rowe, cal.	
2	+ 8500	+ 160	+ 152·5	+ 7·5
1	+ 8590	+ 250	+ 252·5	— 2·5
0·5	+ 8660	+ 320	+ 334·0	— 14·0
0·25	+ 8707	+ 367	+ 381·0	— 14·0

Die in der letzten Spalte der Tabelle angeführten Unterschiede zwischen unseren und den Richardschen Resultaten sind nicht grösser, als man es nach der Genauigkeit der dem Vergleich zugrunde liegenden Messungen erwarten kann.

Die Verdünnungswärmen von F. P. Dunnington und T. Hoggard[1]) sind innerhalb 20° bis 25° gemessen und wurden beim Vergleich als für 22·5° gültig angesehen. Auf die letztere Temperatur wurden die zu den entsprechenden Konzentrationen gehörenden Werte unserer L_c-Kurve mittels der zugehörigen Temperaturkoeffizienten umgerechnet und die als Differenz daraus ermittelten Verdünnungswärmen, wie in Tabelle 9 angegeben, mit den früheren Messergebnissen verglichen.

Tabelle 9.

Anf.- Konzentration in $\frac{\text{Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$	End- Konzentration in $\frac{\text{Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$	Verdünnungswärmen nach Dunnington und Hoggard in cal./Mol Salz	L_c bei 25° nach Lange und Dürr		L_c nach Lange und Dürr, umgerechnet auf 22·5°		Verdünnungswärmen nach Lange und Dürr bei 22·5° in cal./Mol Salz	Unterschied
			für Anf.-Konz. cal./Mol	für End-Konz. cal./Mol	für Anf.-Konz. cal./Mol	für End-Konz. cal./Mol		
25	20	+ 678	+ 5995	+ 6683	+ 5976	+ 6659	+ 683	+ 5
20	16·7	422	6683	7115	6659	7086	427	+ 5
16·7	14·3	230	7115	7385	7086	7352	266	+ 36
14·3	12·5	183	7385	7578	7352	7542	190	+ 7
12·5	11·1	141	7578	7720	7542	7682	140	— 1
11·1	9·0	2 · 86 = 172	7720	7925	7682	7883	201	+ 29
9·0	7·1	3 · 53 = 159	7925	8096	7883	8050	168	+ 9
7·1	5·6	4 · 29 = 116	8096	8229	8050	8170	129	+ 13
5·6	4·6	4 · 1 = 4	8229	8303	8179	8251	72	+ 68

Der Vergleich kann von vornherein nicht als ganz einwandfrei betrachtet werden, da die Angabe von F. P. Dunnington und T. Hoggard über das Temperaturintervall (20° bis 25°) nicht eindeutig genug ist und dieses vermutlich für die einzelnen Versuche verschieden war.

[1]) Amer. Chem. Journ. **22**, 207 (1899).

Eine genauere Temperaturkorrektur unserer Werte ist deshalb nicht möglich. Trotzdem können die zum Teil beträchtlichen Unstimmigkeiten weder hierauf noch auf Unsicherheiten unserer Lösungswärmen selbst zurückgeführt werden.

Schliesslich liegen noch einige Verdünnungswärmen von G. Lemoine[1]) vor. Dieser gibt jedoch seine Ergebnisse nur bis auf $^1/_{10}$ k cal. an, schreibt ihnen also offenbar keine grössere Genauigkeit zu. Rechnet man die entsprechenden Verdünnungswärmen aus unseren Lösungswärmen aus, so ergeben sich in der Tat Abweichungen bis zu 6 %.

IV. Spezifische Wärmen.

Die Wasserwerte ermöglichen es, die mittleren spezifischen Wärmen der Lösungen des *LiCl* für das jeweilige Temperaturintervall der Aufheizung von der Konzentration Null bis zur Sättigung zu berechnen. Da die meisten Aufheizungen im Gebiet von 25° bis etwa 27·5° bzw. 28° erfolgten und die spezifischen Wärmen solcher Salzlösungen in einem Intervall von ungefähr 0·25° sich praktisch nicht ändern dürften, so können unsere errechneten Werte, wie vorweggenommen werden soll, unbedenklich als die wahren spezifischen Wärmen bei 26·5° angesehen werden. Zum Zwecke der Berechnung der spezifischen Wärmen ist von den gemessenen Wasserwerten lediglich der zu dem jeweiligen Volumen der Lösung gehörige Wasserwert des Kalorimetersystems selbst, also die des Dewargefässes, des Heizers, des Rührers usw. in Abzug zu bringen und der Restbetrag durch das Gewicht der Lösung zu dividieren.

Die Bestimmung des Wasserwertes des mechanischen Teiles des Kalorimetersystems konnte, da nach dem ersten Hauptversuch eine Änderung desselben erfolgt war, nur für die zum zweiten Hauptversuch gehörigen Wasserwerte durchgeführt werden. Bei vier verschiedenen Wasserfüllungen wurde der Wasserwert durch elektrische Aufheizung ermittelt und von diesen Beträgen die Wärmekapazität der jeweiligen Wasserfüllung in Abzug gebracht. Hieraus konnten die Korrekturen für die verschiedenen Volumina der Salzlösungen der zweiten Wasserwertskurve mit genügender Genauigkeit entnommen werden. Der Berechnung der Volumina der Lösungen wurden die G. P. Baxterschen Dichteangaben[2]) zugrunde gelegt. Die zu runden Konzentrationen gehörigen, zur Berechnung verwendeten Daten sind

[1]) Compt. rend. **125**, 604 (1897).

[2]) G. P. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 70 (1916).

in Tabelle 10 zusammengestellt und die in der letzten Spalte angegebenen spezifischen Wärmen der Lithiumchloridlösungen in Fig. 4 durch eine Kurve veranschaulicht. Die interpolierten Gewichtsangaben gründen sich auf die Wassereinwage von Hauptversuch 2.

Tabelle 10. Spezifische Wärmen der Lösungen des *LiCl* für eine mittlere Temperatur von 26·5°.

Konzentration in Mol *LiCl* / 100 Mol H_2O	Gewicht der Lösung g	Dichte der Lösung g/cm³	Volumen der Lösung cm³	Ausgeglichene Wasserwerte cal./Grad	Wasserwerte		Spezifische Wärmen cal./g
					des Systems cal.	der Lösung cal.	
0	153·72	0·9971	154·17	173·05	19·60	153·45	0·9980
1	157·34	1·0106	155·69	172·11	19·70	152·41	0·9687
2	160·96	1·0235	157·26	171·19	19·80	151·39	0·9406
3	164·57	1·0353	158·96	170·58	19·90	150·68	0·9156
4	168·19	1·0462	160·70	170·20	20·00	150·20	0·8931
5	171·81	1·0575	162·46	169·98	20·10	149·88	0·8723
6	175·43	1·0682	164·24	169·88	20·20	149·68	0·8532
7	179·05	1·0785	166·02	169·85	20·30	149·55	0·8353
8	182·66	1·0885	167·80	169·92	20·40	149·52	0·8186
9	186·28	1·0976	169·71	170·07	20·50	149·57	0·8029
10	189·90	1·1074	171·48	170·37	20·60	149·77	0·7887
11	193·52	1·1167	173·30	170·83	20·69	150·14	0·7759
12	197·14	1·1257	175·12	171·46	20·78	150·68	0·7643
13	200·75	1·1346	176·94	172·10	20·87	151·23	0·7533
14	204·37	1·1433	178·76	172·87	20·96	151·91	0·7433
15	207·99	1·1518	180·58	173·70	21·05	152·65	0·7339
16	211·61	1·1607	182·40	174·59	21·14	153·45	0·7252
17	215·23	1·1683	184·22	175·57	21·23	154·34	0·7171
18	218·84	1·1763	186·04	176·64	21·32	155·32	0·7097
19	222·46	1·1842	187·86	177·79	21·41	156·38	0·7030
20	226·08	1·1919	189·68	178·97	21·50	157·47	0·6966
21	229·70	1·1200	191·50	180·15	21·58	158·57	0·6903
22	233·32	1·2069	193·32	181·33	21·66	159·67	0·6843
23	236·93	1·2142	195·14	182·51	21·74	160·77	0·6786
24	240·55	1·2213	196·96	183·69	21·82	161·87	0·6729
25	244·17	1·2283	198·79	184·87	21·90	162·97	0·6674
26	247·79	1·2351	200·62	186·05	21·98	164·07	0·6621
27	251·41	1·2428	202·45	187·23	22·06	165·17	0·6570
28	255·02	1·2484	204·28	188·41	22·14	166·27	0·6520
29	258·64	1·2549	206·11	189·59	22·22	167·37	0·6472
30	262·26	1·2611	207·95	190·77	22.30	168·47	0·6424
31	265·88	1·2674	209·79	191·95	22·37	169·58	0·6378
32	269·50	1·2734	211·63	193·13	22·44	170·69	0·6334
33	273·11	1·2794	213·47	194·31	22·51	171·80	0·6290
34	276·73	1·2853	215·31	195·49	22·58	172·91	0·6248
35	280·35	1·2910	217·15	196·67	22·65	174·02	0·6207
35·81	283·27	1·2956	218·64	197·70	22·66	175·04	0·6179

Um die Richtigkeit dieser spezifischen Wärmen zu prüfen, wurde unabhängig vom Vorhergehenden in einem Einzelversuch nach der

gleichen Methode die spezifische Wärme einer Lösung von der Konzentration $\frac{8.422 \text{ Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$ bestimmt. Es ergab sich eine spezifische Wärme von 0·8121, während die aus Fig. 4 bei der entsprechenden Konzentration abgelesene spezifische Wärme 0·8118 beträgt. Die Über-

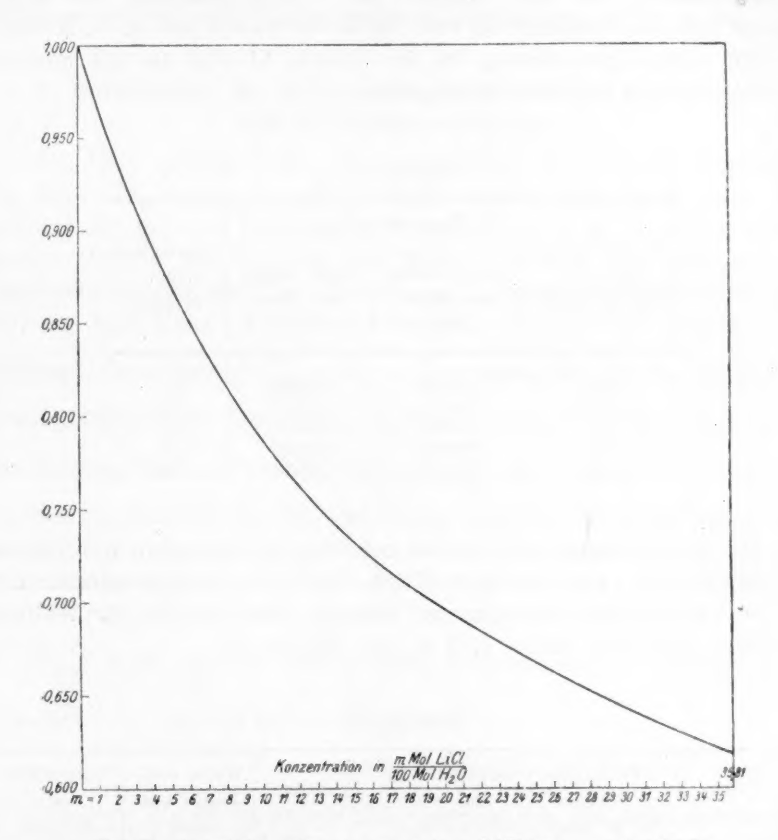


Fig. 4. Spezifische Wärmen wässeriger $LiCl$-Lösungen bei 26·5°.

einstimmung beläuft sich also auf weniger als ein halbes Promille. Im allgemeinen dürften die von uns angegebenen spezifischen Wärmen eine absolute Genauigkeit von zwei Promille beanspruchen, während die auch in der Kurve dargestellte Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Konzentration wohl einen noch geringeren Absolutfehler enthält.

Vergleich mit früheren Werten.

Die gemessenen spezifischen Wärmen lassen sich mit denen anderer Autoren nur näherungsweise vergleichen, da die Temperaturen nicht dieselben sind und eine Umrechnung der spezifischen Wärmen auf dieselben Temperaturen mangels der Kenntnis der zugehörigen Temperaturkoeffizienten nicht möglich ist. Verhältnismässig am besten eignen sich zum Vergleich die von Th. W. Richards und A. W. Rowe[1]) für 20° angegebenen Daten. In der Tabelle 11 sind sie mit unseren Messergebnissen unmittelbar verglichen.

Tabelle 11.

Konzentration $\frac{\text{Mol Salz}}{\text{100 Mol } H_2O}$	Spezifische Wärmen nach Richards und Rowe (20°)	Spezifische Wärmen nach Lange und Dürr (26·5°)	Unterschied in Prozent
0·25	0·9918	0·9908	0·1
0·50	0·9838	0·9833	0·1
1·00	0·9694	0·9687	0·1
2·00	0·9432	0·9406	$0{\cdot}2_7$
4·00	0·8955	0·8931	$0{\cdot}2_5$

Die Übereinstimmung kann als befriedigend angesehen werden, da die Abweichung von durchschnittlich 1·8 Promille nicht grösser ist, als der Fehlergrenze der zugrunde liegenden Werte entspricht. Weitere mögliche Vergleiche finden sich in der Tabelle 12.

Tabelle 12.

Name des Autors	Temperaturangabe in Grad	Konzentration $\frac{\text{Mol Salz}}{\text{100 Mol } H_2O}$	Früherer Wert	Werte nach Lange und Dürr	Unterschied in Prozent
Jauch[2]) . . .	18	7·2	0·8193	0·8320	1·5
„ . . .	18	5·4	0·8584	0·8645	0·7
„ . . .	18	3·6	0·9006	0·9019	0·1
„ . . .	18	1·8	0·9461	0·9461	—
„ . . .	18	0·9	0·9722	0·9716	0·1

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 770 (1921).
[2]) Zeitschr. f. Physik **4**, 441 (1921).

Die von K. Jauch angegebenen spezifischen Wärmen sind nach einem von A. Heydweiler[1]) beschriebenen, offenbar gut erprobten Verfahren ermittelt. Über die relativ grossen Abweichungen der beiden ersten Resultate kann man nur Vermutungen äussern. Vielleicht sind sie darauf zurückzuführen, dass, da die Jauchschen Werte für 18°, unsere für 26·5° gelten, sich die Vernachlässigung des Temperatureinflusses bei höheren Konzentrationen stärker bemerkbar macht.

V. Berechnung der Temperaturkoeffizienten der Lösungs- und Verdünnungswärmen.

Mit Hilfe unserer Kurve der spezifischen Wärmen der Lösungen des $LiCl$ für das gesamte Konzentrationsgebiet lässt sich unter Benutzung der molaren Wärme des festen $LiCl = 11{\cdot}96$[2]) und der spezifischen Wärme des Wassers bei $26{\cdot}5° = 0{\cdot}9980$[3]) der Temperaturkoeffizient der für das $LiCl$ angegebenen Lösungs- und Verdünnungswärmen berechnen. Am zweckmässigsten wendet man zunächst die bekannte Grundformel $\frac{dU}{dT} = C_a - C_e$ sinngemäss auf die integralen Lösungswärmen L_c bei runden Konzentrationen im gesamten Konzentrationsgebiet zur Berechnung von $\frac{dL_c}{dT}$ an. Hierzu wurde für C_a die Wärmekapazität von 100 Mol Wasser und die der zugehörigen, der jeweiligen Konzentration c entsprechenden Salzmenge und für C_e die Wärmekapazität der entsprechenden Lösung eingesetzt und schliesslich die Differenz $C_a - C_e$ auf ein Mol Salz umgerechnet.

$\frac{dA_c}{dT}$ ergab sich für den Vorgang entsprechend der Gleichung

$$m \text{ Mol } LiCl \,.\, 100 \text{ Mol } H_2O + 1 \text{ Mol } LiCl$$
$$= (m+1) \text{ Mol } LiCl \,.\, 100 \text{ Mol } H_2O + A'_c$$

in einfacher Weise dadurch, dass man für die Wärmekapazität des jeweiligen Anfangs- und Endsystems unter Benutzung der zugehörigen spezifischen Wärmen die entsprechenden Werte einsetzte. Das strenggenommen nur für die betreffende intermediäre Lösungswärme A'_c geltende Resultat $\frac{dA'_c}{dT}$ konnte, wie die Beträge der Lösungswärmen

---

[1]) Ann. d. Physik **46**, 253 (1915).

[2]) Regnault, Ann. Chim. Phys. [3] **46**, 278 (1856).

[3]) W. Jaeger und H. v. Steinwehr, Ann. d. Physik **64**, 305 (1921).

selbst, als den differentialen Lösungswärmen Λ_c bei der mittleren Konzentration $c = \frac{m + \frac{1}{2}}{100}$ zugehörig angesehen werden.

Wie eine einfache Überlegung zeigt, ergibt sich $\frac{d\Phi_c}{dT}$ nach der Gleichung

$$\frac{dL_c}{dT} = \frac{d\Lambda_c}{dT} + \frac{1}{c} \cdot \frac{d\Phi_c}{dT}$$

aus den beiden vorhergehenden Werten. Die drei Temperaturkoeffizienten

$$\frac{dL_c}{dT}, \quad \frac{d\Lambda_c}{dT} \quad \text{und} \quad \frac{d\Phi_c}{dT}$$

sind in Rubrik 3, 5 und 7 der Tabelle **7** eingetragen.

Die Fehlergrenze der Werte für $\frac{dL_c}{dT}$ und $\frac{d\Lambda_c}{dT}$ dürfte sich vor allem infolge der Unsicherheit der benutzten spezifischen Wärme für das *LiCl* auf etwa ± 2 cal.[1]) belaufen; ihre Abstufung mit der Konzentration dagegen kann als merklich genauer angesehen werden. Die Unsicherheit für $\frac{d\Phi_c}{dT}$ beträgt bei geringen Konzentrationen von etwa $c = \frac{1}{100}$ ungefähr $\pm 0{\cdot}04$ cal., und steigt bis zur Sättigungskonzentration bis zu ± 1 cal. Von einer graphischen Darstellung und Interpolation dieser Werte ist Abstand genommen worden.

VI. Diskussion der Resultate.

Überblickt man die Lösungs- und Verdünnungswärmen des Lithiumchlorids, vor allem an Hand der graphischen Darstellung in Fig. 2 im Vergleich mit den Kurven der früher gemessenen sechs Alkalihalogenide[2]), so ist zunächst bemerkenswert, wie stark die Kurve der differentialen Lösungswärmen des *LiCl* im Gegensatz zu der der anderen Salze mit steigender Konzentration fällt. Die letzte Lösungswärme $\Lambda_s = +600$ cal./Mol beträgt nur etwa $^1/_{15}$ der um mehr als acht Kilogrammkalorien positiveren ersten Lösungswärme $L_0 = +8765$ cal./Mol. Zieht man auch noch die von M. Wrewsky und

---

[1]) Die Werte $\frac{dL}{dT}$ und $\frac{d\Lambda}{dT}$ können mit einem genaueren Werte für die spezifische Wärme des *LiCl* leicht korrigiert und auf höhere Genauigkeit gebracht werden.

[2]) I. S. 212.

N. Sawaritzky[1]) für den Chlorwasserstoff gemessenen entsprechenden Lösungswärmen zum Vergleich heran, so zeigt sich, dass das Lithiumion in bezug auf die Abhängigkeit der Lösungswärmen des Chlorides von der Konzentration dem Wasserstoffion näher steht als dem Natriumion. Während bei den *Na*- und *K*-Salzen die Kurven der differentialen Lösungswärme bei anfänglich positiver Veränderung mit der Konzentration ein Maximum durchlaufen bzw. anstreben, verläuft die Kurve der differentialen Lösungswärmen des *LiCl* analog der des *HCl* durchwegs zu negativeren Werten. Dabei weist sie bei der Konzentration von etwa 2·5 einen deutlichen, bei etwa 18 Mol *LiCl* pro 100 Mol H_2O einen zweiten, wesentlich schwächer ausgeprägten Wendepunkt auf.

Der erste Wendepunkt tritt noch deutlicher in Erscheinung, wenn man versucht, mittels der streng genommen nur für 26·5° geltenden Temperaturkoeffizienten durch näherungsweise Extrapolation die hypothetische Δ_c-Kurve für $-25°$ aufzustellen. Sie ist in Fig. 2 gestrichelt eingetragen. Von gewissem Interesse scheint dieses Ergebnis deshalb zu sein, weil G. F. Hüttig und M. Keller[2]) in einer kürzlich erschienenen Arbeit aus Messungen der Kontraktion, Refraktion[3]) und Absorption von *Li*-Halogenidlösungen bei einigen ausgezeichneten Konzentrationspunkten 1 *LiCl* auf etwa 6 H_2O, 32 H_2O und 76 H_2O starke Richtungsänderungen der Kurven angegeben haben. Die zweite Konzentration entspricht ungefähr dem eben erwähnten Gebiet, wo wir einen deutlicheren Wendepunkt finden, während etwa bei der ersten Konzentration von $1:6 = \frac{17 \text{ Mol } LiCl}{100 \text{ Mol } H_2O}$ sich bei unserer Kurve nur die ganz allmählich stattfindende Richtungsänderung vorfindet. Es sei aber im Hinblick auf die von den genannten Autoren gezeichneten Kurven ausdrücklich hervorgehoben, dass unsere Kurve nicht die geringste Andeutung einer Unstetigkeit erkennen lässt.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe des in einer früheren Arbeit beschriebenen adiabatischen, elektrischen Kalorimeters wurden nach Anbringung einiger experimenteller Verbesserungen die Lösungs- und Verdünnungswärmen von *LiCl*

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 90 (1924).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 390 (1925).

[3]) Nach freundlicher Mitteilung der Herren Fajans und Kohner scheiden allerdings in diesem Zusammenhang die Refraktionsdaten aus, weil der starke Gang der von Hüttig und Keller angegebenen Molrefraktion mit der Konzentration auf einem Rechenfehler beruht, den die Herren Hüttig und Keller demnächst richtigstellen werden.

im gesamten bei 25° zugänglichen Konzentrationsgebiet bestimmt. Die Resultate sind tabellarisch und graphisch dargestellt. Die Unsicherheit der zwischen + 8765 und + 600 cal./Mol liegenden Lösungswärmen beträgt etwa 15 cal., die der Verdünnungswärmen bis zu 10 cal. Aus den gleichzeitig auf etwa 2 Promille genau gemessenen spezifischen Wärmen der Lithiumchloridlösungen sind die zugehörigen Temperaturkoeffizienten der Wärmetönungen berechnet worden. Aus den gemessenen Werten kann man erkennen, dass die Abhängigkeit der Lösungswärmen des $LiCl$ von der Konzentration der des Chlorwasserstoffs erheblich ähnlicher ist als der entsprechenden der Na- und K-Salze.

Herrn Prof. Dr. K. Fajans danken wir herzlichst für die vielseitige, im Laufe der Arbeit gewährte Unterstützung. Die Messungen wurden unter Benutzung eines von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in dankenswerter Weise überlassenen Kompensationsapparates ausgeführt.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss. Physik.-chem. Abt.

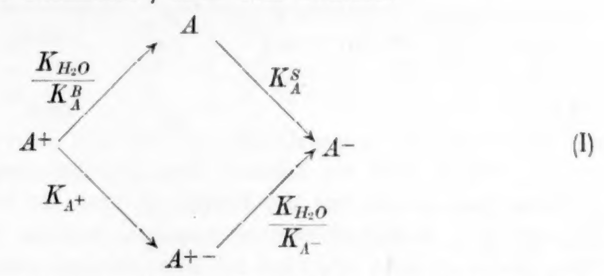
Zur Abschätzung der Zwitterionenmenge in Ampholytlösungen.

Von

Ludwig Ebert.

(Eingegangen am 30. 3. 26.)

I. Die Dissoziation des Kations eines einfachen Ampholyten lässt sich formal vollständig analog der Dissoziation einer unsymmetrischen zweibasischen Säure behandeln[1]) nach dem Schema:



wo jeder Pfeil die Abdissoziation eines H^+ bedeutet und die Bruttokonstanten definiert sind durch:

$$\frac{[H^+]([A]+[A^{+-}])}{[A^+]} = \frac{K_{H_2O}}{k_b}; \qquad \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{([A]+[A^{+-}])} = k_a, \tag{1}$$

während die Einzelkonstanten im Schema angeschrieben sind. Das mit $\gamma = \frac{1-x}{x}$ bezeichnete Gleichgewicht $\frac{A^{+-}}{A}$ ist das Mass der inneren Salzbildung eines beliebigen Ampholyten. Aus dem Schema (I) kann man ablesen:

$$\gamma = \frac{A^{+-}}{A} = \frac{1-x}{x} = \frac{K_{A^+}\cdot K_A^B}{K_{H_2O}} = \frac{K_{A^-}\cdot K_A^S}{K_{H_2O}}. \tag{2}$$

Bjerrum hat in seiner grundlegenden Arbeit[2]) mehrere Methoden angegeben, um x zu schätzen. Im folgenden sollen einige weitere

---

[1]) Siehe hierüber: E. Qu. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1503 (1916); jedoch besonders: N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 147 ff. (1923).

[2]) Loc. cit., S. 161, 167 ff.

Möglichkeiten besprochen werden, die eine mehr oder weniger sichere Ermittlung von γ gestatten und damit eine Ergänzung und unabhängige Kontrolle der früher empfohlenen Methoden darstellen. — Beiläufig sei noch daran erinnert[1], dass im Sinne der neueren Anschauungen über die Dissoziation der starken Elektrolyte die Ausdrücke „Zwitterion“ und „inneres Salz“ denselben Inhalt haben.

II. Die erste von Bjerrum (loc. cit.) entwickelte Methode zur Schätzung von x beruht auf dem Zusammenhang dieser Grösse mit den rein experimentell definierten Bruttokonstanten k_a und k_b, d. h. Messungen an dem Ampholyten selbst. In diesem Abschnitt sei kurz besprochen, welche Möglichkeiten der Abschätzung von x, bzw. γ sich bieten dadurch, dass man enger abgegrenzte Anhaltspunkte für die wahre Grösse der im Schema (I) auftretenden Einzelkonstanten gewinnt. Es ist[2] nach Definition:

$$\frac{K_{H_2O}}{K_A^B} + K_{A+} = \frac{K_{H_2O}}{k_b} = \frac{K_{H_2O}}{K_A^B \cdot x} \quad \text{oder} \quad x = \frac{k_b}{K_A^B} \tag{3}$$

und

$$\frac{1}{k_a} = \frac{1}{K_A^S \cdot x} \quad \text{oder} \quad x = \frac{k_a}{K_S^A}\,. \tag{4}$$

k_a und k_b sind als bekannt bzw. grundsätzlich zugänglich anzunehmen und es ist nur die Frage, ob man für die Einzelkonstanten K_A^B und K_A^S genügend sichere Angaben machen kann. Der einzige Weg hierzu ist der Vergleich mit Dissoziationskonstanten von chemisch ähnlichen Verbindungen, deren Ähnlichkeit gross genug ist, damit die zu erwartenden Differenzen zwischen ihren Konstanten und denen der Ampholytform A tatsächlich klein genug werden. Gelingt die Abschätzung einer der beiden Einzelkonstanten von A, dann hat man in (3) und (4) sofort eine eindeutige Aussage über die Grösse von x. Sobald der Wert der Quotienten in (3), (4) nahe gleich Eins wird, darf man jedoch wegen der Unsicherheit der Versuchsdaten und des Analogieschlusses dem Resultat keine allzu strenge Gültigkeit beimessen. Die hauptsächliche Bedeutung auch dieser Methode kann nur in der Ermittlung der Grössenordnung von x beruhen.

Für die Abschätzung der Grösse K_A^S sind die Umstände einstweilen noch nicht günstig. Denn man kann noch nicht sicher sagen, welche andere Gruppe der NH_2-Gruppe in ihrer elektrochemischen Wirkung auf die Stärke einer $COOH$-Gruppe am nächsten kommt; noch weniger ist dies für die NHR- oder NR_2-Gruppe möglich. Daher wäre es

[1] Siehe auch die Anmerkung [1] auf S. 150 der Bjerrumschen Arbeit.

[2] Siehe z. B. Bjerrum, loc. cit., S. 161.

interessant zu wissen, wie stark die Methylenverbindungen der Aminosäuren (als Säuren) sind. Die Angaben, aus denen man die Hydrolyse ihrer Salze schätzen könnte, sind nicht einheitlich[1]).

Besser steht es mit der Abschätzung von K_A^B, da man wahrscheinlich machen kann, dass die $COOH$-Gruppe auch in ihrer elektrochemischen Wirkung weitgehende Ähnlichkeit mit der Estergruppe $COOR$ besitzt. Allerdings nimmt man hier die Schwierigkeit in Kauf, dass man bei Aminbasen über die Abhängigkeit ihrer Stärke von chemischer Substitution im allgemeinen nicht so gut Bescheid weiss, wie z. B. bei Karbonsäuren. Bei Karbonsäuren gilt für die fraglichen Gruppen folgende Übersicht über die Verstärkungsfaktoren, die Wegscheiders wichtiger Arbeit[2]) entnommen ist:

Substituent	α-Stellung	β-Stellung	o-Stellung	m-Stellung	p-Stellung
$COOH$	34	2·4	10·2	2·4	2·6
$COOCH_3$	—	2·4	11·2	2·1	2·8
$COOC_2H_5$	27	2·3	9·2	—	—

d. h. die elektronegative Wirkung der drei Gruppen auf die Stärke von Karbonsäuren ist praktisch gleich.

Im folgenden sollen die Folgerungen der Annahme geprüft werden, dass ein ähnliches Verhalten auch für die Stärken von Aminbasen zutrifft.

a) Aliphatische Aminokarbonsäure (Aks)-Ester.

Allerdings sind nur sehr wenige Dissoziationskonstanten der Ester von aliphatischen Aks und diese anscheinend teilweise nicht sicher bekannt. Doch kann von vornherein auf die Tatsache hingewiesen werden, dass bis jetzt in jedem Falle die Basenkonstante eines Aks-Esters grösser gefunden wurde, als k_b der zugehörigen Säure; nur in diesem Fall hat ja Gleichung (3) Sinn.

1. Glykokoll.

Johnston[3]) fand aus Verseifungsversuchen für den CH_3-Ester die Ordnung 10^{-10}. Dieser Wert ist wahrscheinlich viel zu klein, die Messung dürfte durch eine noch unbekannte Störung entstellt sein (siehe unten). — Für den C_2H_5-Ester findet Veley[4]) kolori-

[1]) Über das Ba-Salz des Methylenglykokolls siehe H. Krause, Ber. **51**, 145 (1918); M. Bergmann, M. Jacobsohn und H. Schotte, Zeitschr. f. physiol. Chemie **131**, 18 (1923). Nach H. Schiff, Ann. d. Chemie **310**, 30 (1881) macht Methylenasparagin CO_2 frei.

[2]) R. Wegscheider, Monatsh. f. Chemie **23**, 290 (1902).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 557 (1906).

[4]) Journ. Chem. Soc. **95**, 766 (1909).

metrisch $K_E = 10^{-7.01}$. Wegen der auffallenden Differenz zu dem Wert von Johnston am CH_3-Ester, sowie wegen des immerhin recht grossen Unterschieds gegenüber der Stärke etwa des Methylamins ($K^{25^\circ} = 10^{-3.7}$) oder Trimethylamins ($K^{25^\circ} = 10^{-4.1}$) wurde eine orientierende Messung der Hydrolyse des Hydrochlorids vorgenommen[1]. Das von Kahlbaum bezogene Salz wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die Wasserstoffzahl p_{H^+} der Lösungen des Salzes ($c = 0.1$ norm.) in Leitfähigkeitswasser wurde mittels der Chinhydronelektrode bei 25° bestimmt. Die Messungen ergaben einen Wert für K_E von $10^{-7.2}$, bestätigen also Veleys Wert. Setzt man als Mittel $K_A^B = K_E = 10^{-7.1}$, so wird für Glykokoll: $x = \frac{10^{-11.6}}{10^{-7.1}} = 10^{-4.5}$; Bjerrum[2] leitet den Höchstwert $10^{-3.4}$ ab.

2. Betain.

Hier gibt Johnston ebenfalls unverständlich kleine Werte für die Esterbasen, Ordnung 10^{-10}, deren zweifellose Unrichtigkeit aus dem Befund Cummings[3] erhellt, dass Benzbetainester Basen von der Stärke des $NaOH$ sind.

Die Beischaffung weiteren Materials über aliphatische Aks-Ester wäre von grossem Interesse, besonders auch für peptidartige Verbindungen.

b) Aromatische Aks-Ester.

1. Aminobenzoesäuren.

Hier ergibt sich aus den Werten $\frac{k_b}{K_E}$ eine schlagende Bestätigung für das Ergebnis Bjerrums, dass in wässeriger Lösung vergleichbare Mengen von A und A^{+-} vorliegen. Die Zahlen $\frac{k_b}{K_E}$ liegen nämlich fast alle nicht weit von Eins entfernt; doch dürfen sie aus den oben genannten Gründen nicht allzu wörtlich genommen werden.

Man liest aus der Tabelle übrigens ab, dass die Substitution einer $COOR$-Gruppe auch im aromatischen Kern eine sehr starke abschwächende Wirkung auf die Basenstärke hat: gegenüber Anilin beträgt die Dissoziationskonstante beim o-Ester (der Aminobenzoesäure) $^1/_{280}$, beim p-Ester $^1/_{170}$ und beim m-Ester $^1/_{11}$. Beim Glykokollester zeigt sich, wie oben gezeigt, eine noch stärkere Schwächung gegenüber Methylamin, nämlich auf weniger als $^1/_{1000}$. Noch stärker als die Wirkung der $COOR$-Gruppe ist, wie eine einfache Abschätzung aus den Werten K_{A^-} der aromatischen Aminosulfosäuren ergibt, der basenabschwächende Einfluss der SO_3R-Gruppe[4].

[1] Diese Messung wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Tierärztlichen und Landwirtschaftlichen Hochschule zu Kopenhagen ausgeführt.

[2] Loc. cit., S. 162.

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 557 (1907).

[4] Die Werte K_{A^-} sind die mit K_B bezeichneten Zahlen bei Bjerrum, loc. cit, S. 164.

Tabelle 1.
Scheinbare Basenkonstanten k_b von aromatischen Aminokarbonsäuren und Basenkonstanten K_E ihrer Ester bei 25°[1]).

Säure	k_b	K_E		$-\log(k_b : K_E)$	
o-Aminobenzoesäure	$10^{-11\cdot86}$	(M) $10^{-11\cdot77}$	(Å) $10^{-11\cdot82}$	(M) 0·09	(Å) 0·04
m-Aminobenzoesäure	$10^{-10\cdot63}$	(M) $10^{-10\cdot36}$	—	(M) 0·27	—
p-Aminobenzoesäure	$10^{-11\cdot92}$	(M) $10^{-11\cdot62}$	(Å) $10^{-11\cdot54}$	(M) 0·30	(Å) 0·36
o-Methylaminobenzoesäure.	$10^{-12\cdot07}$	(M) $10^{-10\cdot47}$	—	(M) 1·60	—
p-Methylaminobenzoesäure.	$10^{-11\cdot78}$	(M) $10^{-10\cdot70}$	—	(M) 1·08	—
o-Dimethylaminobenzoesäure	*$10^{-12\cdot55}$	(M) *$10^{-10\cdot82}$	—	(M) (1·67)	—
m-Dimethylaminobenzoesäure	$10^{-10\cdot72}$	(M) $10^{-10\cdot14}$	—	(M) 0·58	—
p-Dimethylaminobenzoesäure	$10^{-11\cdot49}$	(M) $10^{-11\cdot48}$	—	(M) 0·01	—

Die Zahlen stammen aus Cummings Arbeit, die mit * bezeichneten hält der Autor selbst für weniger sicher. Tatsächlich fällt auf, dass in den beiden letzten Gruppen der *o*-Ester als eine stärkere Base als der *p*-Ester erscheint, obwohl dort die elektronegative $COOR$-Gruppe viel näher der basischen Gruppe steht. Die beiden hohen Werte bei den *o*-Säuren könnten durch Revision der Messungen vielleicht verschwinden.

2. Benzbetaine.

Cumming konnte wegen der zu grossen Stärke der Esterbasen ihre Konstanten nicht mehr messen. Dies steht in vollständiger Übereinstimmung mit Bjerrums Befund für Benzbetaine, dass hier $K_{A^-} \gg 1$ sein wird und zeigt, wie oben erwähnt, darauf hin, dass die Messungen Johnstons an aliphatischen Betainestern (die doch als aliphatische Amine kaum 10 Zehnerpotenzen schwächer sein können) durch eine sehr stark störende Fehlerquelle entstellt sind. —

Ein Grund, dieser Art der Abschätzung von x Wert zuzuerkennen, kann auch noch darin erblickt werden, dass sie bei Glykokoll zu einem vernünftigen Ergebnis führt, in Bezug auf die allgemeine Forderung:

$$\frac{K_{A^+}}{K_A^S} = \frac{K_{A^-}}{K_A^B}.$$

Für Glykokoll wäre der letzte Quotient unter Einsatz von $K_A^B = K_E$: $\frac{10^{-4\cdot15}}{10^{-7\cdot1}} \sim 10^{-3}$, womit sich aus $K_{A^+} = 10^{-2\cdot3}$ berechnet: $K_A^S = 10^{-5\cdot3}$. Man kommt also zu dem plausiblen Ergebnis, dass die NH_2-Gruppe etwas säureabschwächend wirkt, worauf auf andere Weise auch Bjerrum schon geschlossen hatte[2]). Durch systematisches Studium der

[1]) (M) bezeichnet die Zahlen für die Methylester, (Å) für die Äthylester.
[2]) Loc. cit., S. 156.

Werte K_E für die Ester von aliphatischen Aks wird man also möglicherweise Anhaltspunkte für den Einfluss gewisser Substituenten auf die Stärke von Elektrolytgruppen erhalten können, dessen direktes Studium nicht möglich ist.

Zum Schlusse dieses Abschnittes sei darauf verwiesen, dass die Messung der Basenstärke von Estern auch anderer Säuregruppen (OH, $SOOOH$, $SOOH$, SH usw.) bei entsprechenden Ampholyten vermutlich zu ähnlichen Analogieschlüssen Material liefern kann, auch in anderen Lösungsmitteln als Wasser; man denke z. B. an die Ermittlung der Dissoziationskonstanten schwacher Basen in Alkohol aus der Alkoholyse ihrer Salze[1]).

III. Eine weitere unabhängige Grundlage für die Schätzung von x, bzw. des Gleichgewichts γ können unter Umständen die Werte der scheinbaren Dissoziationswärmen von Ampholyten darstellen. Betrachten wir als Beispiel die scheinbare Säuredissoziationswärme u_a, die der durch k_a gekennzeichneten Elektrolytfunktion entspricht. Sie ist experimentell zugänglich entweder kalorimetrisch oder durch die Messung der Temperaturabhängigkeit von k_a[2]). Besteht ein gelöster Ampholyt zu 100% aus der Form A, so entspricht die Grösse u_a vollständig dem Dissoziationsvorgang: $A = A^- + H^+$; besteht er umgekehrt zu 100% aus Form A^{+-}, so muss u_a vollständig dem hydrolytischen Vorgang: $A^{+-} = A^- + H^+$ zugeordnet werden. Der erste Vorgang wird eine Wärmetönung ähnlich z. B. der Dissoziationswärme einer Karbonsäure besitzen, während diejenige des zweiten die Hydrolysenwärme eines Amins, d. h. die Differenz: $U_{H_2O} - U_B$ bedeutet. Führt man die Bruchteile x und $(1 - x)$ ein, so folgt:

$$u_a = x \cdot U_S + (1 - x)(U_{H_2O} - U_B); \quad u_b = x \cdot U_B + (1 - x)(U_{H_2O} - U_S),$$

woraus sich ergibt:

$$x_a = \frac{u_a - U_{H_2O} + U_B}{U_S - U_{H_2O} + U_B} \tag{7a}$$

und

$$x_b = \frac{u_b - U_{H_2O} + U_S}{U_B - U_{H_2O} + U_S}. \tag{7b}$$

---

[1]) H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 11 (1916); Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 116 (1921); E. Larsson, Diss., Lund 1924, S. 78 ff.

[2]) Siehe hierzu aber die Bemerkung S. 393 oben über die möglichen Unsicherheiten derart abgeleiteter Wärmetönungen bei Elektrolyten. — Über den Fall des Glykokolls hat J. M. Kolthoff, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **44**, 68 (1925) Betrachtungen angestellt, welche sich auf die grosse Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffzahl von Glykokoll-$NaOH$-Puffern beziehen. Er betont die vorzügliche Übereinstimmung dieser Tatsache mit der Bjerrumschen Theorie.

Betrachten wir zunächst den einfachen Fall $x = 0$, d. h. praktisch vollständige Zwitterionbildung. Hier ist:

$$u_a = U_{H_2O} - U_B \tag{8a}$$

und

$$u_b = U_{H_2O} - U_S. \tag{8b}$$

Diese Gleichungen wären ohne Wert, wenn die Grössen der Dissoziationswärmen nicht in typischer Weise von der Natur der Elektrolyte abhängig wären. Auch hier ist das Material für die Karbonsäuren sehr viel reichlicher und zuverlässiger als für andere Säuretypen, während für Basen überhaupt nur wenig vorliegt. Karbonsäuren haben stets ziemlich geringe absolute Werte von U_S, was aus folgender Tabelle 2 ersichtlich wird.

Tabelle 2.

Einige Dissoziationswärmen von Karbonsäuren.

Säure	Temperatur in Grad	U_S	Bemerkung
Essigsäure	25	+ 115	Je nach den verschiedenen
Propionsäure	20	— 200	Messungsmethoden erscheinen
Benzoesäure	25	— 160	in Lundens Zusammenstellung
o-Toluylsäure	—	+1350	(Landolt-Börnsteins Tabellen,
Bernsteinsäure, I. Stufe	16·4	— 560	5. Auflage) verschiedene Werte,
II. Stufe	20	—1820	ohne dass dies für die folgen-
Maleinsäure, I. Stufe	20	— 760	den Ausführungen grosse Be-
II. Stufe	20	— 380	deutung hätte.

Der Einfluss von Substituenten ist nicht sehr ausgeprägt: auch eine sehr nahe gelegene negative Ladung ändert offenbar diesen Sachverhalt nicht wesentlich, da z. B. die Zahl U_S für die zweite Stufe von zweibasischen Karbonsäuren nicht sehr verschieden von der der ersten Stufe ist. Da U_{H_2O} bekanntlich einen sehr grossen negativen Wert hat $(-14700 + 50\,t)$, wird also für Karbonsäureampholyte, wo $x = 0$ ist, u_b sich nicht viel von U_{H_2O} unterscheiden können. Umgekehrt darf man für solche Ampholyte, wo aus chemischen Gründen nur *COOH*-Gruppen als Säuregruppen vorkommen können, aus einem Wert u_b ungefähr gleich U_{H_2O} mit einiger Sicherheit auf praktisch überwiegende innere Salzbildung schliessen.

Andere Säuregruppen haben im allgemeinen grössere negative Werte U_S, z. B. haben die Phenole Werte zwischen — 6000 und — 8000 cal., die Alkohole solche von etwa derselben Grösse wie Wasser.

Aber auch dort scheint sich die Erfahrung zu bestätigen, dass ihre Grösse durch Substitution nicht besonders stark verändert wird. Zur Abschätzung von x sind aber, wie ein Blick auf die Gleichung (7) zeigt, grosse negative Werte von U_S nicht gut geeignet.

Leider ist die Kenntnis über die Grössen u_b bei aliphatischen Ampholyten äusserst gering. Soweit meine Feststellungen reichen, finden sich nur zwei Angaben; u_b für Glykokoll bei 40°: — 13000 cal.; ebenso für *i*-Asparagin bei 28°: — 13300 cal.; aus der Gleichung (8b) folgt für U_S:

bei Glykokoll: $-12700 + 13000 = +300$,
bei Asparagin: $-13300 + 13300 = 0$.

Man bekommt also Werte, die zu denen anderer Karbonsäuren stimmen und ausserdem besagen, dass auch eine nahegelegene positive Ladung keinen grossen Einfluss auf U_S einer *COOH*-Gruppe besitzt.

Folgende Zusammenstellung von Werten U_B einiger **Amine** beleuchtet die grössere Mannigfaltigkeit dieser Zahlen.

Tabelle 3. Dissoziationswärmen von verschiedenen Aminen.

Base	Temperatur in Grad	U_B
Methylamin . . .	20	— 685
Dimethylamin . . .	20	— 1990
Trimethylamin . .	20	— 5060
Anilin	20	— 6060
o-Toluidin	40	— 6900

An Werten u_a von aliphatischen Ampholyten finden sich: für Glykokoll [27° (?)]: 11000, für *i*-Asparagin (28°): — 10500; hieraus kommt nach Gleichung (8a) für U_B, d. h. für die Dissoziationswärme des Amins A^-: bei Glykokoll — 1850, bei Asparagin (28°): — 2800, ebenfalls wieder Werte, die für aliphatische Amine jedenfalls keine unpassenden Grössen haben.

Für **Eiweiss** findet sich[1]) ein Wert $u_a = -12700$ für 37°, was einem $U_B = -150$ entspricht, also ebenfalls, wenn man allein aliphatische Aminogruppen anzunehmen hat, für überwiegende innere Salzbildung spricht (der Ausdruck Zwitterionen ist hier wohl besser zu vermeiden). Später wird sich zeigen, dass auch die Lage des isoelektrischen Punktes von einigen Eiweissarten mit dieser Anschauung in Übereinstimmung zu sein scheint.

---

[1]) O. Meyerhof, Die Naturwissenschaften **12**, 185 (1924).

Der grosse Unterschied zwischen U_{H_2O} und den für Karbonsäuren eigentümlichen geringen Werten U_S scheint einen etwas genaueren Einblick in die Lage des Gleichgewichtes γ bei den Aminobenzoesäuren eröffnen zu können, besonders wenn noch sichereres Material zugrunde gelegt werden kann, als es heute der Fall ist. Aus der Temperaturabhängigkeit von Dissoziationskonstanten abgeleitete Werte U können nämlich beträchtliche Unsicherheiten enthalten, wenn sie aus Messungen an Lösungen hoher Salzkonzentration (z. B. Hydrolysemessungen, elektrometrische Titrationen) ohne Berücksichtigung der Verschiedenheit von Ionenaktivität und -konzentration berechnet wurden; bekanntlich vergrössern sich Fehler in K ganz erheblich in U. Doch ergibt schon die heute mögliche Deutung wenigstens ein gut verständliches Ergebnis, so dass dieses Beispiel mitgeteilt sei.

Gemessen sind folgende Grössen:

o-Aminobenzoesäure (14°) u_a — 3520; hieraus für 25°: u_a — 3100,
u_b —10592;
p-Aminobenzoesäure (17°) u_a — 1720; hieraus für 25°: u_a — 1440.

Bei *o*-Aminobenzoesäure hat man die Möglichkeit, da u_a und u_b bekannt sind, x aus beiden Gleichungen (7a) und (7b) zu berechnen; die Wahl der zunächst noch in beschränktem Masse freien Konstanten U_S und U_B wird dadurch eingeengt, dass die beiden Gleichungen den gleichen Wert x ergeben müssen. Für die Wahl von U_S und U_B seien als Anhaltspunkte die Werte von Benzoesäure $U_S = 0$, für *o*-Toluylsäure $U_S = +1000$, für Anilin $U_B = -6000$, für *o*-Toluidin $U_B = -7000$ angenommen. Das Ergebnis der Rechnung zeigt folgende Zusammenstellung.

Annahmen über		Nach (8) berechnete Werte	
U_S	U_B	x_a	x_b
0	— 6000	0·58	0·38
0	— 7000	0·52	0·44
+ 1000	— 6000	0·51	0·46
+ 1000	— 7000	0·45	0·51

Man sieht, dass innerhalb des Bereiches, wo überhaupt annähernde Gleichheit von x_a und x_b erreicht wird, dies stets bei einem Wert x etwas kleiner als 0·5 der Fall ist, ziemlich wenig abhängig von den Veränderungen in den Werten U_S und U_B. D. h. die Unsicherheit der Wahl von U_S und U_B verursacht keine sehr grosse Unsicherheit in x,

und man darf also schliessen, dass wohl nur ein Wert γ sehr nahe 1 den Werten von u_a und u_b gerecht wird[1]).

Da für die p-Säure u_b fehlt, ist hier eine entsprechende Berechnung unmöglich, doch zeigt der niedrige Wert von u_a darauf hin, dass hier x etwas grösser sein wird als bei der o-Säure[2]).

Nimmt man für die o-Säure $x \doteq 0{\cdot}5$ an, so kann man die Grösse der wahren einzelnen Dissoziationskonstanten aller in ihrer Lösung vorhandenen Formen angeben; man bekommt nach den Gleichungen (4):

$$K_A^S = 10^{-4{\cdot}68}; \quad K_A^B = 10^{-11{\cdot}56}; \quad K_{A+}^S = 10^{-2{\cdot}34}; \quad K_{A-}^B = 10^{-9{\cdot}22}.$$

Für den Faktor n, der die Verstärkung der Elektrolytgruppe der Form A durch die nahegelegene entgegengesetzte Ladung kennzeichnet, findet sich hieraus $10^{2{\cdot}34}$, während bei der Phthalsäure der bei ähnlichem Bau durch eine gleichnamige Ladung verursachte (abschwächende) Effekt durch die Grösse 10^{-2} gemessen wird[3]). Der geringe Unterschied von K_A^B gegen K_E (siehe S. 389) liegt innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen der beiden angewandten Schätzungen.

Leider ist für weitere derartige Berechnungen Versuchsmaterial nicht vorhanden. Über die allgemeine Brauchbarkeit dieser Methode kann also erst von der Zukunft ein endgültiges Urteil erwartet werden.

IV. Für viele Fälle genügt es, die Grössenordnung von γ aus dem chemischen Bau des Ampholyten roh schätzen zu können, ohne dass man die Grössen k_a und k_b oder u_a und u_b experimentell bestimmt. Auch kann es von Bedeutung sein, die Änderung von γ bei Änderung äusserer Umstände, z. B. des Lösungsmittels, vorauszusehen. Gewöhnlich wird man die chemische Formel der Form A ziemlich sicher angeben können, daher soll im folgenden ausschliesslich von den Elektrolyteigenschaften der Form A ausgegangen werden. Für diese Zwecke wird praktisch eine Formel für den eindeutigen Quotienten γ benützt, welche die Werte K_A^S und K_A^B enthält, ausserdem die von Bjerrum eingeführte Zahl n, die mit der Struktur des Moleküls sehr eng verknüpft ist.

Man erhält diese Formel einfach dadurch, dass man in (2) setzt:

$$K_{A-} = n \cdot K_A^B; \quad \text{oder auch} \quad K_{A+} = n \cdot K_A^S.$$

---

[1]) H. N. K. Rørdam (Studies on Activity, Kopenhagener Dissert. 1925) findet durch Anwendung einer von Bjerrum angegebenen Methode [Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 170, (1923)] Werte für x zwischen 0·44 und 0·39 in Lösungen bis zur Ionalität 0·1. Die Übereinstimmung mit unserem Werte ist demnach gut.

[2]) Auch dieses Ergebnis wird durch Rørdams Zahlen bekräftigt.

[3]) N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 227 (1923).

Hiermit kommt sofort

$$\gamma = \frac{1-x}{x} = n \cdot \frac{K_A^B \cdot K_A^S}{K_{H_2O}} \quad (9)$$

[1]

oder, da für grössenordnungsmässige Abschätzungen immer bequemer mit Logarithmen zu rechnen ist

$$\log^{10} \gamma = \log n + \log K_A^B + \log K_A^S - \log K_{H_2O},$$

wofür kurz geschrieben wird

$$\log \gamma = \log n - (p_B + p_S) + p_{H_2O}. \quad (9a)$$

Diese Gleichung zeigt deutlich, wie γ mit der Stärke sowohl der sauren als der basischen Gruppe in A wächst. Sobald man die Grössenordnung dieser Stärken kennt, ist es möglich, diejenige von γ anzugeben, da n stets > 1 und im allgemeinen genügend sicher geschätzt werden kann.

Die Anwendung der Formel (9a) soll noch an einigen Beispielen gezeigt werden.

1. Das Verhalten der Aminokarbonsäuren in C_2H_5OH. Hier muss in (9), (9a) statt K_{H_2O} die Dissoziationskonstante von C_2H_5OH gesetzt werden, die nach E. Larsson[2]) bei 25° beträgt: $10^{-19.4}$; $p_{\text{Alk.}} = 19.4$. Nach demselben Autor ist für Karbonsäuren p_S in Alkohol um durchschnittlich 5·8 grösser als in Wasser[3]), bei p_B beträgt die Differenz etwa 4[4]). n dürfte in C_2H_5OH grösser sein als in H_2O und etwa das Doppelte bis Dreifache betragen[5]).

Für eine aliphatische Aminokarbonsäure mit kleinem n (also weit entfernten Elektrolytgruppen) hat man hiermit

a) in Wasser: $\log \gamma = 14 + 1 - (5 + 7) = 3$; $\gamma = 10^3$, d. h. praktisch reine A^{+-}-Form (es ist gesetzt $n = 1$; $p_B = 7$);

b) in C_2H_5OH (mit $n = 2.5$): $\log \gamma = 19.4 + 2.5 - (5 + 5.8 + 7 + 4) = 0.1$; $\gamma = 1.3$, d. h. hier können bereits vergleichbare Mengen von A vorkommen.

Für aromatische Aminokarbonsäuren, speziell die o-Säure, hat man etwa:

---

1) Division beider Seiten von Bjerrums Gleichung (15), loc. cit., S. 161 durch x^2 liefert ebenfalls sofort diese Beziehung, wie eine einfache Rechnung zeigt.

2) Diss., Lund 1924, S. 77.

3) Loc. cit., S. 82.

4) Loc. cit., aus den S. 79 gegebenen Werten geschätzt.

5) Siehe L. Ebert, Ber. d. D. Chem. Ges. **58**, 175 (1925), wo die von Bjerrum [Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 219 (1923)] stammende theoretische Zerlegung von n in verschiedenartige Faktoren an experimentellem Material beleuchtet wird.

a) in Wasser: $\log\gamma = 14 + 2{\cdot}3 - (5 + 11{\cdot}5) = -0{\cdot}2$ (hier sind $n = 2{\cdot}3$ und $p_B = 11{\cdot}5$ aus der Abschätzung in Abschnitt III entnommen);

b) in C_2H_5OH (wo wir versuchsweise $n = 5$ setzen):

$$\log\gamma = 19{\cdot}4 + 5 - (5 + 5{\cdot}8 + 11{\cdot}5 + 4) = -1{\cdot}9.$$

Man wird also dort eventuell mit der vorwiegend vorhandenen Form A zu rechnen haben.

Die Verhältnisse in den kürzlich von Michaelis und Mizutani[1]) studierten Alkohol-Wassermischungen können noch nicht im einzelnen übersehen werden, doch scheint so viel sicher, dass γ von Mischung zu Mischung verschieden sein kann und sich mit wachsendem Alkoholgehalt zu immer kleineren Werten verschieben wird. Ein Schluss aus diesen Messungen auf den Zustand in reinem Wasser ist also offenbar mit gewissen Unsicherheiten belastet, worauf die Verfasser auch selbst hinweisen.

2. Die Aminosulfosäuren besitzen eine sehr starke Säuregruppe; die aliphatischen sind auch in Alkohol zweifellos ausschliesslich in Form A vorhanden. Für die aromatischen gilt dies wahrscheinlich auch noch. In Wasser ist nämlich z. B. für die o-Säure

$$\log n + \log K_A^B = -11{\cdot}4^{2)}.$$

Man bekommt also für Alkohol, wenn $n_{C_2H_5OH} - n_{H_2O} = 2{\cdot}5$ gesetzt wird

$$\log\gamma = 19{\cdot}4 + 2{\cdot}5 - (p_S + 15{\cdot}4) = -p_S + 6{\cdot}5.$$

Damit in diesem Falle $\log \sim 0$, müsste also $p_S \gg 5$ sein. Eine Dissoziationskonstante der Sulfogruppe von so geringer Grösse dürfte aber nicht anzunehmen sein, besonders nach den an alkoholischen Lösungen von Sulfosalicylsäure vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen[3]). Auf die Brauchbarkeit ähnlicher Abschätzungen zum ersten Überblick über den Zustand von Indikatoren in alkoholischer Lösung sei verwiesen.

3. Sind in Wasser bei solchen Stoffen Zwitterionen wahrscheinlich, deren basische Gruppe eine OH-Gruppe ist?

Die Basendissoziationskonstante von H_2O, des einfachsten Oxoniumhydroxyds, ist

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 135 (1925); M. Mizutani, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 350; **118**, 318, 327 (1925).

[2]) Siehe N. Bjerrum, loc. cit., S. 164, Tabelle 3, wo vermutlich durch einen Druckfehler 12·4 steht.

[3]) H. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 129 (1914).

$$\frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{10^{-13 \cdot 9}}{55 \cdot 5} = 10^{-15 \cdot 6},$$

d. h. in Wasser um etwa 11 Zehnerpotenzen kleiner als die entsprechende Konstante von Ammoniumhydroxyd. Soll bei $n = 1$ $\log \gamma = 0$ werden, so müsste sein $0 = 13 \cdot 9 + 1 - p_S - 15 \cdot 6$ oder $p_S = -0 \cdot 9$.

Ein Ampholyt mit einer Sulfogruppe könnte also vielleicht in Wasser in vergleichbarer Menge Zwitterionen enthalten; bei solchen mit schwächeren Säuregruppen, z. B. $COOH$, scheint dies ausgeschlossen.

Zum Schluss sei noch auf eine andere Form von (9) verwiesen, die gelegentlich Dienste leisten kann. Einfache Umrechnung führt zu folgenden Gleichungen

$$\gamma = \frac{1-x}{x} = n \cdot (K_A^S)^2 \cdot \frac{k_b}{k_a \cdot K_{H_2O}} = n \cdot (K_A^S)^2 \cdot \frac{1}{(c_{H_i})^2} \qquad (10\,a)$$

und

$$\gamma = \frac{1-x}{x} = n \cdot (K_A^B)^2 \cdot \frac{k_a}{k_b \cdot K_{H_2O}} = n \cdot (K_A^B)^2 \cdot \frac{1}{(c_{OH_i})^2} \cdot \qquad (10\,b)$$

Hier wird also eine Schätzung von γ zurückgeführt auf die Ermittlung einer der beiden Konstanten K_A^S oder K_A^B und auf die des isoelektrischen Punktes, wenn c_{H_i} in Gleichung (10) die Wasserstoffionenkonzentration dieses Punktes bedeutet. Man kann versuchen, diese Formeln auch für hochmolekulare Ampholyte anzuwenden. So kann man sich z. B. versuchsweise vorstellen, dass im Fall einfacher Eiweissstoffe ihr Ladungszustand bestimmt ist durch den Grad der Salzbildung an den freien Amino- und Säuregruppen. Weiss man z. B., dass in einem bestimmten Falle die schwächsten vorkommenden Säuregruppen Karboxyle sind, so kann nach (10a) die innere Salzbildung etwa 50% betragen, wenn — für den ungünstigsten Fall $n = 1$ —: $c_{H_i} < K_A^S$, d. h. $< 10^{-5}$. Es sei erinnert an folgende isoelektrische Punkte:

Serumglobulin	$10^{-5 \cdot 4}$,
Denat. Serumalbumin . . .	$10^{-5 \cdot 4}$,
Oxyhämoglobin	$10^{-6 \cdot 74}$.

Auch für Kasein ($10^{-4 \cdot 7}$) liegt der Punkt so, dass man auf merkliche Salzbildung schliessen kann.

(10b) fügt hierzu noch die Bedingung, dass $c_{OH_i^-} = \frac{K_{H_2O}}{c_{H_i^+}} < K_A^B$; letzteres ist für aliphatische Amine $\geqslant 10^{-7}$, also muss für $\gamma = 1$ sein $c_{H_i^+} > 10^{-7}$, und dies ist für alle oben genannten Beispiele der Fall.

Kurz sei noch die Beziehung solcher Schätzungen zu gewissen Überlegungen gestreift, wo von reaktionskinetischer Wirksamkeit der Zwitterionen die Rede ist.

Aus der Abhängigkeit der Mutationsgeschwindigkeit der Glukose von c_{H^+} [1]), ebenso derjenigen der Verseifung von Estern[2]) ergab sich die formale Möglichkeit, diese Stoffe als Ampholyte anzusehen. Wegen der Schwäche ihrer Elektrolytgruppen tritt Salzbildung erst in Gebieten sehr grosser oder sehr kleiner Werte von c_{H^+} hervor. In der Mitte der p_{H^+}-Skala tritt ein äusserst flaches Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit auf und hier liegt — im Sinne der oben genannten formalen Beschreibung — der isoelektrische Punkt der betreffenden Ampholyte. In diesem Punkt ist eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden, die aber deutlich grösser ist als eine Rechnung ergibt, die allein die einfachen Ionen des Ampholyten als reaktionsvermittelnd ansieht. Im Rahmen dieser Auffassung ist es also nötig, den undissoziierten Molekülen $(A + A^{+-})$ auch eine gewisse Reaktionsfähigkeit zuzuschreiben. Von Euler und seinen Schülern wird nun die Ansicht vertreten, dass eventuell diese Reaktionsfähigkeit ausschliesslich der Form A^{+-} zugesprochen werden könnte, so dass tatsächlich auch für diesen kleinen Betrag der Reaktionsgeschwindigkeit eine Salzform verantwortlich wäre.

Kein Zweifel besteht jedenfalls darüber, dass bei beiden Stoffen γ klein ist[3]) und damit ist zwangsläufig festgelegt, dass die Konstante k_a, die hier allein noch annähernd direkt gemessen werden kann, ein Ausdruck für die Säurestärke der Form A ist, d. h. $k_a = K_A^S$. Formel (10) liefert nun eine obere Grenze für γ, da die Lage des isoelektrischen Punktes annähernd bekannt ist.

Für Glukose ist $K_A^S = k_a \ll 10^{-12}$; $c_{H_i^+} = 10^{-5}$ [4]), woraus folgt $\gamma_{\text{Glukose}} \ll n_{\text{Gl.}} \cdot 10^{-24} \cdot 10^{10} = n_{\text{Gl.}} \cdot 10^{-14}$.

Ebenso für Äthylacetat $K_A^S = k_a \ll 10^{-16}$; $c_{H_i^+} = 10^{-5.4}$ [5]), woraus $\gamma_{\text{Äth. ac.}} = n_{\text{Ä.}} \cdot 10^{-32} \cdot 10^{11} = n_{\text{Ä.}} \cdot 10^{-21}$.

---

[1]) H. v. Euler und A. Hj. Hedelius, Biochem. Zeitschr. **107**, 150 (1920).

[2]) H. v. Euler und I. Laurin, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **7**, Nr. 30 (1920).

[3]) H. v. Euler, A. Ölander und E. Rudberg, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **146**, 63 (1925).

[4]) L. Michaelis und P. Rona, Biochem. Zeitschr. **49**, 232 (1913); Euler, Myrbaeck und Rudberg, Ark. f. Kemi **8**, Nr. 28 (1923); R. Kuhn und P. Jacob, Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 418 (1924).

[5]) H. v. Euler und O. Svanberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 139 (1921); G. Karlsson, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **145**, 26 (1925).

Andererseits erlauben die kinetischen Messungen[1]) eine annähernde Schätzung der Grösse γ unter der Annahme ausschliesslicher Reaktionsbetätigung von Form A^{+-}. Setzt man deren spezifische Reaktionsfähigkeit gleich derjenigen des wirksameren der beiden einfachen Ionen, so erhält man folgende Zahlen für Glukose: $\gamma_{Gl.} = 3 \cdot 10^{-5}$ [1]); für Äthylacetat: $\gamma_{Äth.} = 3 \cdot 10^{-12}$ [2]).

Es müsste also bei Glukose und bei Äthylacetat $n \cong 10^{9 \cdot 5}$ sein, damit man die beiden Forderungen in Einklang bringen könnte. Eine derart starke Wirkung einer Ionenladung auf die Dissoziationskonstante eines Elektrolyten kennt man bisher nicht; der grösste von Bjerrum[3]) berechnete Wert bei H_2S beträgt etwa $n = 10^{7 \cdot 3}$. Wenn also Zwitterionen bei diesen Stoffen angenommen werden, dann können hiernach nur solche in Frage kommen, wo die Ladungen äusserst nahe beieinander sitzen, wohl am gleichen Kohlenstoffatom.

Zusammenfassung.

I. Die Dissoziationskonstanten von Aminosäureestern können ein ungefähres Mass für die Stärke der undissoziierten Ampholytform als Base abgeben und daher einen Anhaltspunkt für die Lage des Gleichgewichtes $\gamma = \frac{A^{+-}}{A}$ liefern. Das experimentelle Material bedarf der Vermehrung. Die Ester- bzw. Karboxylgruppe besitzt eine sehr stark basenabschwächende Wirkung. Orientierende Messungen am Glykokolläthylester bestätigen diesen Sachverhalt.

II. Die vorliegenden Messungen von Ampholytdissoziationswärmen lassen sich gut mit den aus anderen Methoden erschlossenen Werten von γ in Einklang bringen. Auch für Eiweiss wird auf diese Weise weitgehende innere Salzbildung wahrscheinlich. Für *o*-Aminobenzoesäure wird der Wert γ bestätigt, den Rørdam aus Löslichkeitsversuchen erhalten hat.

III. Aus der chemischen Konstitution der Form A lässt sich die Grössenordnung von γ abschätzen, ebenso Änderungen in γ beim Wechsel des Lösungsmittels. Man kann so voraussehen, dass bei Aminokarbonsäuren in Alkohol γ etwa um 3 bis 4 Zehnerpotenzen kleiner sein kann als in Wasser; d. h. bei aliphatischen Säuren, die in

---

[1]) H. v. Euler und I. Hedström, Ark. f. Kemi **9**, 17 (1925) und G. Karlsson, loc. cit., S. 63.

[2]) G. Karlsson, loc. cit., S. 33; H. v. Euler und E. Rudberg, Zeitschr. f. Physik **16**, 54 (1923).

[3]) N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 219 (1923).

Wasser praktisch vollständig in Form A^{+-} gelöst sind, kann in Alkohol A eventuell schon in vergleichbarer Menge auftreten, bei aromatischen wird A praktisch allein vorhanden sein. Für die sehr schwachen Ampholyte Glukose und Äthylacetat kann man die Grössenordnung von n angeben, die nötig ist, damit eventuell vorhandene Zwitterionen als reaktionskinetisch aktive Molekülgattung angesehen werden können.

Herrn Prof. N. Bjerrum möchte ich für sein Interesse an den vorstehenden Überlegungen danken, sowie besonders für die Gastfreundschaft, die ich in seinem Laboratorium geniessen durfte.

Oegstgeest bei Leiden, 28. März 1926.

Beiträge zur Theorie der konzentrierten Lösungen.

Von

E. Wilke.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 26.)

In einer kürzlich[1]) erschienenen Arbeit wurden die experimentellen Ergebnisse von Messungen der Wasserstoffionenkonzentration und der Chlorionenkonzentration in hoher Konzentration der Salzsäure wiedergegeben mit dem Hinweis, dass gerade bei den hohen Konzentrationen sehr ausgesprochene Regelmässigkeiten zu beobachten sind.

Schon in den Jahren 1893[2]) und 1901[3]) hat Nernst die Richtlinien gegeben, welche einzuhalten sind, um dem Problem der konzentrierten Lösungen näher zu kommen, unter anderem macht er schon die Annahme „dielektrischer Kräfte", die zwischen den elektrisch geladenen und den neutralen Bestandteilen einer Lösung auftreten. Diese interionischen Kräfte sind in neuerer Zeit verschiedentlich, so von Milner[4]), Ghosh[5]), Bjerrum[6]), Debye[7]) und vielen anderen als Grundlage für ausgedehnte mathematische Entwickelungen verwendet worden.

Dabei wurde das Coulombsche Anziehungsgesetz als fast unbegrenzt gültig angenommen. Debye weist jedoch darauf hin, dass letzteres schon in relativ verdünnten Lösungen nicht mehr statthaft sei, da schon in ungefähr $^1/_1$ norm. Lösungen der Abstand der Ionenmittelpunkte mit den Dimensionen des Ionendurchmessers kommensurabel wird.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 215; siehe auch O. Kieniger, Inaug.-Diss., Heidelberg 1923.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 351 (1893).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 487 (1901).

[4]) Phil. Mag. (6) **23**, 551 (1912); **25**, 743 (1913); **35**, 214 und 352 (1918).

[5]) Journ. Chem. Soc. London **113**, 449, 627 und 707; Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 211.

[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **129**, 323; Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918); Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 406.

[7]) Physik. Zeitschr. **21**, 178; **24**, 185; **25**, 97.

Anhand der Bornschen[1]) Berechnung der Gitterenergie eines kristallisierten Salzes zeigte Fajans[2]) den Weg zur Berechnung der Hydratationswärme der Ionen und darauf wieder aufbauend berechnet Born[3]) die Radien der Ionen in Lösungen.

Das Versagen des Massenwirkungsgesetzes, der osmotischen und der Leitfähigkeitsgesetze führte zu dem Begriff des Aktivitäts-, des osmotischen und des Leitfähigkeitskoeffizienten, deren gegenseitige Beziehungen aus thermodynamischen Betrachtungen abgeleitet wurden[4]).

Bjerrum kommt u. a. auch zu dem äusserst wichtigen Satz, dass die starken Elektrolyte total dissoziiert seien.

Die theoretische Behandlung der früher veröffentlichten experimentellen Befunde ist der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Berechnungen an der Wasserstoffelektrode.

Die Nernstsche Theorie der Konzentrationsketten stellt sich in Form einer geraden Linie dar, wenn man die Werte der elektromotorischen Kräfte als Ordinaten und die Logarithmen der Konzentrationen auf die Abszissenachse aufträgt, und zwar wird dabei die Annahme gemacht, dass die Ionen die Gasgesetze befolgen. In verdünnten Lösungen ist dies mit grosser Annäherung der Fall; in konzentrierten Lösungen hingegen muss erst eine entsprechende Zustandsgleichung geschaffen werden.

In der Kurve Fig. 1 bedeutet die gerade Linie AB den Verlauf der Nernstschen Theorie unter Zugrundelegung der Gültigkeit der Gasgesetze. Die schwarzen Punkte sind Konstruktionspunkte, die Kreise sind die experimentell gefundenen Punkte.

Versucht man zunächst in erster Annäherung eine Zustandsgleichung, die der Van der Waalsschen entspricht, auch für die Ionen in konzentrierten Lösungen anzuwenden,

$$(p + af'(v))(v - b) = RT \tag{1}$$

dann ergibt sich für die Arbeit bei der Verdünnung vom Volumen v_1 auf das Volumen v_2 der Ausdruck

$$A = RT \ln \frac{v_1 - b}{v_2 - b} + a\,(f(v_1) - f(v_2)). \tag{2}$$

---

[1]) Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1918, 1048; Zeitschr. f. Physik **7**, 124, 217; Verh. d. D. Physik. Ges. **21**, 13 (1919).

[2]) Verh. d. D. Physik. Ges. **21**, 549 (1919).

[3]) Zeitschr. f. Physik **1**, 45.

[4]) Siehe Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918); Zeitschr. f. anorg. Chemie **129**, 323; Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 406; Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2898.

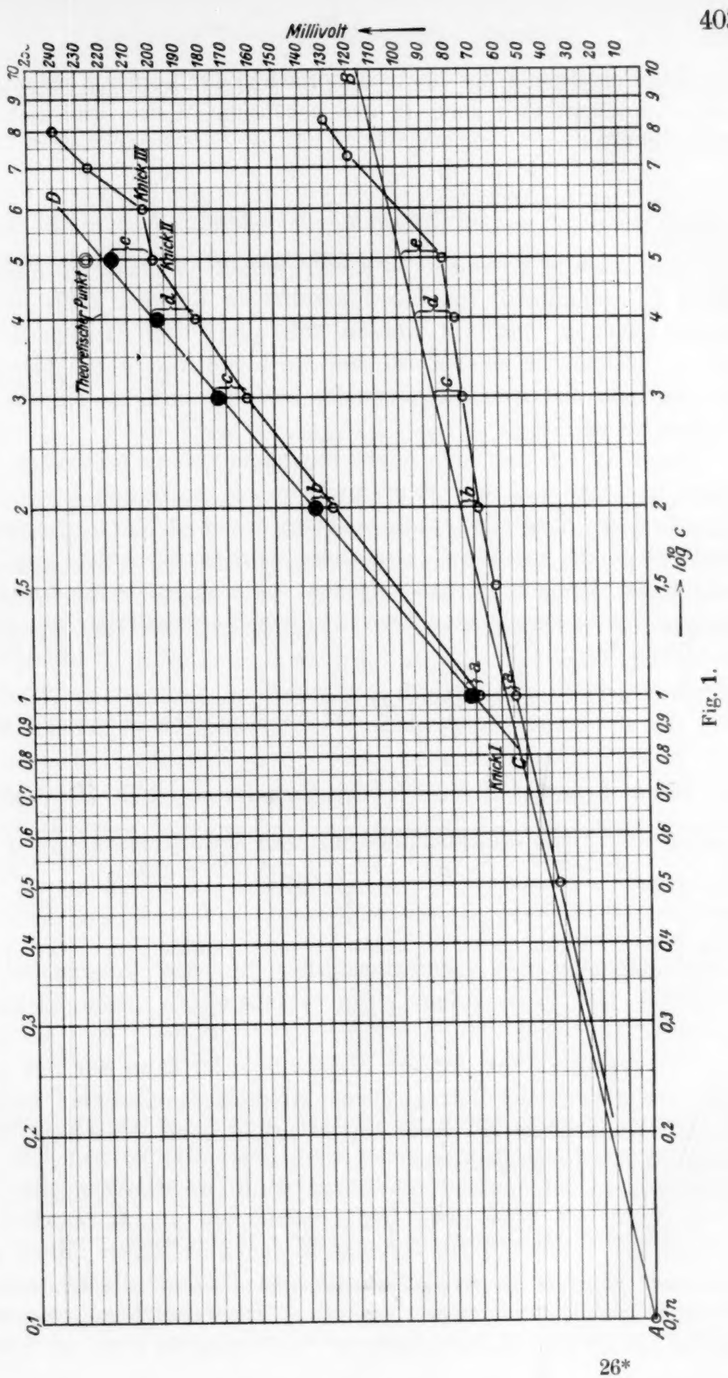

Millivolt
log c
Theoretischer Punkt
Knick I
Knick II
Knick III
A
0,1 n
B
C
D
a
b
c
d
e

Fig. 1.

Die Berechnung der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette berechnet sich dann in der bekannten Weise, und zwar ergibt sich für 18° C

$$E = 0{\cdot}0578 \log \frac{v_1 - b}{v_2 - b} - \frac{a}{F \cdot 0{\cdot}238} \left(f(v_2) - f(v_1) \right). \qquad (3)$$

a = Joule $\times$ Volumen$^{1/3}$ = Elektr. Arbeit, welche zu leisten ist, wenn 1 Grammolekül von Ionenpaaren vom Volumen 1 bis in unendliches Volumen verdünnt werden soll oder, was dasselbe ist, jene Arbeit, welche zu leisten ist, um die Ionen von dem Abstand, um den sie beim Volumen 1 voneinander entfernt sind, bis auf unendliche Distanz zu entfernen.

Diese Arbeit lässt sich leicht berechnen, wenn man auch für die Ionen in Lösungen, und zwar auch in konzentrierten Lösungen, die Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes annimmt. Diese Annahme ist von Debye als unstatthaft bezeichnet worden. Trotzdem soll im folgenden der Versuch gemacht werden, ob wenigstens die Grössenordnungen der so berechneten Energien den Messresultaten entsprechen. Diese Energie ist

$$U = \frac{Ze^2}{2\,\varepsilon} \int_r^\infty \frac{dr}{r^2} \text{ für ein Ionenpaar.} \qquad (4)$$

Hierin bedeutet Z die effektive Ladung, $e = 4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einheiten, $\varepsilon = 81$ = Dielektrizitätskonstante des Wassers und $r = \frac{l}{2}$, wenn

$$l = \sqrt[3]{\frac{v}{N}}\,{}^{1)}$$

die Kantenlänge des Elementarwürfels für das Volumen = 1 ist. $N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$, v = Volumen, in welchem ein Grammolekül enthalten ist.

Der gesuchte Wert für die Konstante a ist dann der mit N multiplizierte numerische Betrag obigen Integrals in absoluten Einheiten. Durch Multiplikation mit $2{\cdot}388 \cdot 10^{-11}$ erhält man denselben Wert in grossen Kalorien ausgedrückt.

---

[1] Richtiger wäre es, anstatt $l = \sqrt[3]{\frac{v}{N}}$ und $r = \frac{l}{2}$ zu setzen, $r = \sqrt[3]{\frac{v}{2N}}$ direkt einzuführen. Da später sich für den Elementarwürfel tatsächlich der erstangeführte Wert ergeben und die Arbeitsberechnung durch die Gitterpotentialdifferenz raumzentrierter Würfel ersetzt werden wird, sei bei dieser vorläufigen Berechnung diese Freiheit gestattet.

Die unbekannte Funktion $f(v)$ ergibt sich damit als selbstverständlich, indem an Stelle von $\frac{1}{v}$ in der Arbeitsgleichung $\frac{1}{\sqrt[3]{\frac{v}{N}}}$ stehen muss.

Eine eventuelle Zustandsgleichung für die Wasserstoffionen in konzentrierten Lösungen würde also lauten:

$$\left(p + \frac{2\,a N^{1/3}}{3\sqrt[3]{v^4}}\right)(v - b) = RT.$$

Darin ist a gleich

$$a = \frac{e^2}{2\,\varepsilon} N \cdot 2{\cdot}388 \cdot 10^{-11} = 2{\cdot}03 \cdot 10^{-8} \text{ kg cal. cm.}$$

Unter Vernachlässigung der Grösse b in Gleichung (3) erhält man die in Tabelle 1 in der 5. Kolumne berechneten Werte der elektromotorischen Kraft der Wasserstoffionenkonzentrationsketten beim Vergleich mit einer 0·1 norm. HCl | H_2-Elektrode. In Kolumne 3 befinden sich die sich aus der Nernstschen Theorie ergebenden berechneten Werte für 18° C, in Kolumne 4 sind die aus der interionischen Arbeit berechneten Werte und in Kolumne 6 die experimentell gefundenen Potentialdifferenzen aufgeführt.

Tabelle 1.

Normalität	Volumen in cm³	$0{\cdot}0578 \lg \frac{10000}{v}$	$\frac{4 \cdot 06}{23000}\left(\frac{1}{e_1} - \frac{1}{e_2}\right) 10^{-8}$	EMK berechnet	EMK gemessen
1	1000	0·0578	0·0081	0·0497	0·0540
1·5	666	0·0680	0·0106	0·0574	0·0625
2	500	0·0751	0·0120	0·0631	0·0684
3	333	0·0854	0·0148	0·0706	0·0742
4	250	0·0926	0·0170	0·0756	0·0772
5	200	0·0982	0·0188	0·0794	0·0818

Daraus ist zu entnehmen, dass die so berechneten Potentialdifferenzen sich den experimentell gefundenen Werten mit einer gewissen Annäherung anschliessen, doch liegen die berechneten Werte durchwegs niedriger als die gefundenen, und zwar sind die Unterschiede bei geringeren Konzentrationen grösser als bei höheren. Bei Berücksichtigung des Wertes b in der Zustandsgleichung werden diese Abweichungen naturgemäss etwas kleiner werden, doch wird bei konstantem b es nicht möglich sein, sämtliche Werte zur Deckung mit

der Erfahrung[1]) zu bringen. Die genauere Berechnung wird erst möglich, wenn über das b in obiger Zustandsgleichung entsprechende Daten vorliegen, welche diese Grösse berechnen lassen.

Darauf soll später noch zurückgekommen werden. Zunächst mögen die eigenartigen Erscheinungen an den Chlorelektroden einer theoretischen Deutung unterzogen werden.

Die Chlorelektrode.

Betrachtet man den Verlauf der Kurve der elektromotorischen Kraft der Chlorionenkonzentrationsketten (siehe Fig. 1, obere Kurve), dann fällt zunächst der enorme Anstieg der elektromotorischen Kraft mit zunehmender Konzentration auf, welcher sich von den Werten, wie sie die Nernstsche Theorie fordert, weit entfernt.

Die erste Frage, die sich dem Beschauer aufdrängt, ist: Woher stammt die Energie?

Dann fällt auf, dass die starken Abweichungen erst ungefähr von der Konzentration $^1/_1$ norm. Cl'-Ion an auftreten.

Die Kurve der Cl'-Ionenpotentiale weist eine leichte Krümmung gegen die Abszissenachse auf, gleich jener der Wasserstoffketten. Die Kraft, mit der ein Wasserstoffion durch das elektrostatische Feld festgehalten wird, ist natürlich dieselbe, wie für das Chlorion. Trägt man in der Kurve (siehe Fig. 1) die Differenzen zwischen den nach der Nernstschen Theorie berechneten und den experimentell an der Wasserstoffelektrode gefundenen Werten so auf, dass die gleichen Konzentrationen entsprechenden Differenzen jeweils zu den experimentell gefundenen Ordinatenwerten der Chlorketten addiert werden, dann liegen die so erhaltenen Konstruktionspunkte genau auf einer geraden Linie CD, welche die gerade Linie der Nernstschen Theorie bei dem Abszissenwert der Konzentration von 0·82 normal schneidet. In dem Kurvenverlauf tritt neben diesem eben besprochenen Knick noch ein zweiter auf, welcher bei 5·0 norm. HCl liegt.

Mit einer räumlichen Veränderung tritt eine Diskontinuität auf, die sich im elektrischen Potential zu erkennen gibt.

So liegt es nahe, die betrachteten Anomalien in der Eigenart der räumlichen Struktur der Substanz zu suchen.

Nachdem in dem Konzentrationsbereich 0·885 bei der Wasserstoff-

[1]) Die von Getmann (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1556) gemessenen Werte liegen bei hohen Konzentrationen unzweifelhaft zu hoch, da bei diesen Versuchen die Salzsäure nicht frisch dargestellt worden war und dementsprechend Spuren von Chlor enthielt, was sich besonders in hohen Konzentrationen fühlbar macht.

kurve von einem Knick nichts zu bemerken ist, so ist wohl das Chlorion der Sitz der Erscheinung.

Die Frage nach der Grösse der Ionen in Lösungen ist von verschiedenen Seiten und experimentell nach verschiedenen Methoden behandelt worden.

So stehen im Vordergrunde der Betrachtung die Arbeiten von R. Lorenz[1], Hevesy[2], Heydweiller[3], Born[4] und Fajans und Herzfeld[5]. Die erhaltenen Werte für die Ionenradien stimmen in der Grössenordnung überein, doch weisen sie Abweichungen um mehr als 100% auf.

Es soll nun im folgenden gezeigt werden, dass der Radius des Chlorions verschiedene Grössen annehmen kann, je nach der Konzentration der Salzsäure. Die oben besprochene Energie ergibt sich dann aus dieser Radienveränderung. Diese Radienveränderung kann aber bei einem einzelnen Ion nicht kontinuierlich erfolgen, denn wäre dies der Fall, dann könnte nicht eine logarithmische Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration bestehen.

Am nächstliegendsten ist der Versuch, die Ionenradien quantenhaft so wie die Bohrschen Elektronenbahnen gebaut zu denken. Dabei muss aber einerseits bedacht werden, dass die elektrischen Felder der benachbarten Ionen mitbestimmend sein werden für die Radien der Ionen und dass anderseits im Coulombschen Gesetz die Dielektrizitätskonstante des Wassers eingehen wird.

Als Ausgangspunkt soll für das folgende der Radius des Chlorions $r = 2{\cdot}13 \cdot 10^{-8}$ cm, wie er von Born aus den Fajansschen Hydratationswärmen berechnet wurde, dienen. Zwar weist Born selbst auf die Unsicherheit der so gefundenen Werte der Ionenradien hin, doch sind die Bornschen Werte einerseits scharf definiert, indem sie einfach den Abstand der Elektronen der äussersten Elektronenschale vom Kern angeben, während alle anderen auf experimentellem Weg bestimmten Ionenradien Mittelwerte sind, welche unter bestimmten Voraussetzungen erhalten wurden; anderseits lassen sich Argumente beibringen, welche zeigen können, dass die von Born berechneten Werte sogar sehr grosse Wahrscheinlichkeit haben.

---

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 240, 255 (1916); Zeitschr. f. Physik **269**, 271; siehe ferner Lorenz und Poser, Zeitschr. f. anorg. Chemie.

[2] Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **11**, 419 (1914); **13**, 273 (1916).

[3] Ann. d. Physik (4) **41**, 499; **42**, 1273.

[4] Loc. cit. Siehe auch The Svedberg (seit 1909), Walden (seit 1909).

[5] Zeitschr. f. Physik **2**, 309.

A. Die Eigenschaften eines Halogenions bei würfelförmiger Anordnung der 8 Elektronen.

1. Innerhalb welcher Grenzen stimmt das Coulombsche Gesetz?

In der grundlegenden Arbeit über die Theorie der Elektrolyte von Debye und Hückel[1]) wird hervorgehoben, dass es unstatthaft sei für die Anziehung der Ionen das Coulombsche Gesetz zugrunde zu legen, da bereits in einer $^1/_1$ norm. Lösung der Abstand der Ionen voneinander molekulare Dimensionen annimmt. Dies gab zu folgenden Untersuchungen Anlass.

Es wurde die Frage erörtert, wie ändert sich die Anziehung einer positiven Punktladung mit einem würfelförmigen Halogenion einmal in der Richtung der Würfeldiagonale und das andere Mal in der zu einer Würfelfläche normalen Richtung mit der Distanz.

Dazu muss man die Summe der Anziehungen aller 8 Elektronen in den Würfelecken auf die betreffende Richtung reduzieren. Dies ist eine einfache Dreiecksaufgabe, deren genauere Erörterung an dieser Stelle wohl gespart werden kann.

Für die Anziehung in der Richtung und entlang der Würfeldiagonale ergeben sich dann folgende Beziehungen:

Die Anziehung einer Punktladung 1 von den Würfelecken

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{Anz}_1 = {} & \frac{3\left(\sqrt{3}R + \frac{1}{3}r\right)}{\left[3R^2 + \frac{2}{\sqrt{3}}Rr + r^2\right]^{3/2}} + \frac{3\cdot\left(\sqrt{3}R - \frac{1}{3}r\right)}{\left[3R^2 - \frac{2}{\sqrt{3}}Rr + r^2\right]^{3/2}} \\ & + \frac{1}{(\sqrt{3}R + r)^2} + \frac{1}{(\sqrt{3}R - r)^2}\,. \end{aligned}\right\} \quad \text{(a)}$$

Hierin bedeutet R die halbe Würfelkante des Elementarwürfels

$$R = \frac{l}{2} = \frac{1}{2}\sqrt[3]{\frac{1000}{n \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}}}$$

n ist die Anzahl Mole pro Liter. r = Ionenradius des Chlorions = 2·13, also demnach die halbe Würfeldiagonale des würfelartig gebaut gedachten Chlorions.

Für die Anziehung einer Punktladung in der Richtung normal zu einer Würfelfläche entlang den Zentrallinien gibt den Ausdruck

---

[1]) Physik. Zeitschr. **24**, 192 (1923).

$$\mathrm{Anz}_2 = \frac{4\left(R - \frac{r}{\sqrt{3}}\right)}{\left[R^2 - \frac{2}{\sqrt{3}} R r + r^2\right]^{3/2}} + \frac{4\left(R - \frac{r}{\sqrt{3}}\right)}{\left[R^2 + \frac{2}{\sqrt{3}} R r + r^2\right]^{3/2}}. \tag{b}$$

Die Abstossung zweier parallelstehender Würfel, in deren Ecken je ein Elektron steht, ist in der Richtung normal zu einer Seitenfläche gleich

$$\sum = 8A + 4B + 4C,$$

worin:

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{R}{2\left[R^2 + \frac{1}{3} r^2\right]^{3/2}} + \frac{R}{4\left[R^2 + \frac{2}{3} r^2\right]^{3/2}} + \frac{1}{4R^2} \\ B &= \frac{R - \frac{r}{\sqrt{3}}}{2\left[R^2 - \frac{2}{\sqrt{3}} R r + \frac{2}{3} r^2\right]^{3/2}} + \frac{R - \frac{r}{\sqrt{3}}}{4\left[R^2 - \frac{2}{\sqrt{3}} R r + r^2\right]^{3/2}} \\ &\quad + \frac{1}{4\left[R - \frac{r}{\sqrt{3}}\right]^2} \\ C &= \frac{R + \frac{r}{\sqrt{3}}}{2\left[R^2 + \frac{2}{\sqrt{3}} R r + \frac{2}{3} r^2\right]^{3/2}} + \frac{R + \frac{r}{\sqrt{3}}}{4\left[R^2 + \frac{2}{\sqrt{3}} R r + r^2\right]^{3/2}} \\ &\quad + \frac{1}{4\left[R + \frac{r}{\sqrt{3}}\right]^2}. \end{aligned}\right\} \tag{c}$$

Vergleicht man nun die nach Formel (a), (b) und (c) berechneten Anziehungs- bzw. Abstossungskräfte mit jenen, welche zwei Punktladungen je gleich 1 in denselben Abständen haben würden, dann findet man, dass im Fall (a) (also Anziehung in Richtung der Würfeldiagonale) bereits für einen Abstand von $4 \cdot \sqrt{3} = 6{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$ cm der Würfel genau die achtfache Anziehung hat, wie eine Ladung gleich 1 im Mittelpunkt des Würfels, d. h. also, dass von dieser Distanz ab das Coulombsche Gesetz mit nur ganz geringen Abweichungen, die den Wert von einem Prozent nicht mehr erreichen, gilt. Im Falle Formel (b) (Anziehung in der Zentrallinie normal zu einer Würfelfläche) findet man, dass in einer Distanz von $7 \cdot 10^{-8}$ cm die Abweichungen vom Coulombschen Gesetz etwa 1 Prozent betragen.

Tabelle 2.

$R \cdot 10^8$	2	3	4	5	6	7
a) $^1/_8$ der Würfelanziehung in der Richtung der Diagonale . .	0·115	0·0389	0·021	0·0133	0·00925	0·0068
$\frac{1}{3R^2}$	0·0835	0·0373	0·0209	0·0133	0·00926	0·0068
b) $^1/_8$ der Würfelanziehung in der Flächenzentrale	0·091	0·081	0·0558	0·0381	0·0270	0·0202
$\frac{1}{R^2}$	0·25	0·111	0·0625	0·040	0·0277	0·0204
c) $^1/_{64}$ der Abstossung zweier Würfel in der Flächenzentrale . .	—	—	—	0·00995	0·00693	0·0051
$\frac{1}{4R^2}$	0·0625	0·0278	0·0156	0·0100	0·00695	0·0051

Im Fall Formel (c) (Abstossung zweier parallelstehender Würfel) ergibt sich ebenfalls die Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes für die Distanz von etwa 6 bis $7 \cdot 10^{-8}$ cm.

So kann man ganz allgemein sagen, dass das Coulombsche Gesetz für ein würfelförmiges Ion bis zu einer Distanz, welche ungefähr das zwei- bis dreifache des Ionenradius ist mit einer Genauigkeit von einem Prozent gilt. Von dieser Distanz an nehmen die Abweichungen rasch zu, und zwar nimmt bei (a) die Anziehung, bei (c) die Abstossung übermässig zu. Bei (b) hingegen nimmt die Anziehung nicht genügend rasch zu, so dass für das $H^{\cdot}$-Ion eine kritische Distanz existiert, bei welcher die Anziehung der 8 Elektronen gleich ist der Abstossung durch die sieben Kernladungen. Diese Distanz ist das 1·78fache des Ionenradius.

Nun sei noch darauf hingewiesen, dass nach der in dieser Arbeit gemachten Annahme bei hoher Konzentration die Ionen in den nächst niederen Quantenkreis zusammenbrechen.

In obiger Tabelle wurde zur Berechnung der Radius des Chlorions mit $2 \cdot 13 \cdot 10^{-8}$ cm angenommen. Bei Einführung eines kleineren Ionenradius in obige Berechnungen werden die Distanzen der obersten Rubrik proportional kleiner. Die sich aus diesen Distanzen berechnenden Maximalkonzentrationen, bei welchen die Abweichungen vom Coulombschen Gesetz etwa 1 Prozent betragen, sind den dritten Potenzen obiger Distanzen verkehrt proportional. Daraus ist zu ersehen, dass man bis in die höchsten Konzentrationen hinein das Coulombsche Gesetz als mit grosser Annäherung gültig annehmen darf, für jeden Fall aber bei einem würfelförmig gebauten Ion.

Bei Berechnung der interionischen Arbeit, bei welcher die Distanz nur in der ersten Potenz eingeht, werden die Abweichungen vollends zu vernachlässigen sein.

B. Zur Frage der Verteilung der Ionen in Elektrolyten.

Die Tatsache, dass in verdünnten Lösungen die Gasgesetze für den Zustand der gelösten Körper weitgehend gültig sind, hat dazu Anlass gegeben, ganz allgemein den gelösten Stoff nur mit den Gasen zu vergleichen, und man hat von den Mittelwerts- und Wahrscheinlichkeitsberechnungen, wie sie für die rein turbulenten Bewegungen der Gasmoleküle allein Anwendung finden können, allzu weitgehend Gebrauch gemacht.

Verfasser ist nun der Meinung, dass in Lösungen, ganz besonders aber in konzentrierten Lösungen von Elektrolyten, die Ionen eine solche Verteilung annehmen, dass sie um eine ideale Konstellation herumschwingen und aus derselben nur gelegentlich heraus gerissen werden. Ganz ähnlich wie dies in einem Kristallgitter der Fall ist.

Nimmt man nun an, dass in einer Salzsäurelösung ein durch die Wärmebewegung immer von neuem zerstörter und immer wieder sich neu bildender Kristall vorliegt und zwar ein körperzentrierter Würfel, dann ergeben sich ganz auffallende Rechenresultate, welche mit der Erfahrung in geradezu überraschendem Einklang stehen.

Zunächst sei darauf hingedeutet, dass der von Born berechnete Radius $2.13 \cdot 10^{-8}$ cm für das Chlorion der vierten Quantenbahn im Chlorion entsprechen dürfte. Die effektive Kernladung wäre somit gleich

$$\frac{0.532 \cdot 4^2}{2.13} = 4\,[1]),$$

der Radius der dritten Quantenbahn im Chlorion wäre dann gleich

$$r_3 = \frac{0.532 \cdot 3^2}{4} = 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Nun wird angenommen, dass in der Verbindung Chlorion-Wasserstoffion das gemeinsame Elektron sowohl gegen den Kern des Chlorions als auch gegen den Wasserstoffkern (Wasserstoffion) in der gleichen Quantenstufe sich befinden muss, dass also die Abstände jeweils auch für das Wasserstoffion gleich dem Radius der gleichbezifferten Quantenbahn im Wasserstoffatom sein müssen[2]).

---

[1]) Nach den Berechnungen Sommerfelds würde sich für einen 8 ter Ring mit 7 Kernladungen 4·2 ergeben.

[2]) Diese Hypothese, welche sich mit der Bohrschen Theorie nicht ganz im Einklang befindet und daher vielleicht wenig Anerkennung finden wird, möge trotzdem

Die vierte Quantenbahn im Wasserstoff hat den Radius

$$(r_4)_H = 0{\cdot}532 \cdot 4^2 = 8{\cdot}51 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

die dritte

$$(r_3)_H = 0{\cdot}532 \cdot 3^2 = 4{\cdot}79 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Die Summe beider Radien das Chlorions plus dem des Wasserstoffions ist dann die halbe Diagonale des Elementarwürfels, wenn der Raum gerade so gross ist, dass alle vorhandenen Ionen entweder im vierten oder im dritten Quantenkreis stehen. Dies ist der Fall bei den Konzentrationen 0·885 norm. für die vierquantige und 5·0 norm. für die dreiquantige Anordnung, denn die Summe der jeweils zugehörigen Radien vom Chlorion und Wasserstoffatom ist gleich

$$\begin{aligned} (r_{Cl'})_4 &= 2{\cdot}13 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ +\,(r_H)_4 &= 8{\cdot}51 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ \hline \text{Summe} &= 10.64 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \text{halbe Diagonale des Elementarwürfels.} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich die Kantenlänge des letzteren gleich

$$\lambda_4 = \frac{2 \cdot 10{\cdot}64}{\sqrt{3}} = 12{\cdot}3 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

entsprechend der Konzentration 0·885 norm.

Anderseits

$$\begin{aligned} (r_{Cl'})_3 &= 1{\cdot}2 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ (r_{H'})_3 &= 4{\cdot}8 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ \hline \text{Summe} &= 6{\cdot}0 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \text{halbe Würfeldiagonale.} \end{aligned}$$

Daraus Kantenlänge der dreiquantigen Anordnung gleich

$$\lambda_3 = \frac{2 \cdot 6{\cdot}0 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{3}} = 6{\cdot}92 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

entsprechend der Konzentration 5 norm.

Betrachtet man nun den Kurvenverlauf der korrigierten Konzentrationskettenpotentiale (siehe Fig. 1), dann beobachtet man drei aus-

---

hier erörtert werden, da die Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden vielleicht doch nicht ganz zufällig ist.

Die Schwierigkeit, die sich ergibt, liegt darin, dass das gemeinsame Elektron ja nur um einen Zentralkörper rotieren kann und zwar, wie allgemein anerkannt, um jenen des Chlors. Da also keine gleichzeitige Bewegung um den Wasserstoffkern denkbar ist, so fehlt eigentlich eine Motivierung für den oben angenommenen Abstand des Wasserstoffions, welchen das Elektron im Wasserstoffatom einnehmen kann.

Sollte sich dennoch diese Hypothese bewahrheiten, dann hiesse das, dass auch die nicht von Elektronen umlaufenen Quantenbahnen eine gewisse Realität besitzen, bzw. dass das Coulombsche Anziehungsfeld periodischen oder besser gesagt quantenhaften Bau aufweist.

gesprochene Knicke bei 0·82 norm. bei fünffach normal und bei sechsfach normal.

Der streng lineare Verlauf (in Wirklichkeit streng logarithmische Verlauf) der elektromotorischen Kraft mit der Konzentration fordert einen quantenhaften Übergang aus einer Anordnung in die andere.

Die elektrische Arbeit, die man aus dem Übergang eines Mols Chlorion aus der dritten in die vierte Quantenbahn gewinnen kann, ist aber gleich

$$A = \frac{z e^2}{2 D_{H_2O}} N \cdot 2{\cdot}388 \cdot 10^{-11} \int_{r_3}^{r_4} \frac{dr}{r^2} = 2{\cdot}03 \cdot 10^{-8} \left(\frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_4} \right) \cdot z_{\text{eff.}} \text{ kg cal.} \quad (5)$$

hierin bedeutet $e = 4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einheiten, $D = 81$ die Dielektrizitätskonstante des Wassers, $N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ die Lohschmidtsche Zahl, 2·388 ist das Wärmeäquivalent des Erg und $z_{\text{eff.}}$ ist die effektive Zentralladung. Für das Chlorion würde sich letztere aus dem Radius desselben zu 4·0 ergeben, wenn man, wie oben geschehen, annimmt, dass der Radius 2·13, wie er von Born berechnet wurde, der vierten Quantenbahn entspricht.

$$z_{\text{eff.}} = \frac{a_0 \cdot 4^2}{r_4} = \frac{0{\cdot}532 \cdot 16}{2{\cdot}13} = 4$$

$$a_0 = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2}.$$

Für ein Mol Chlorion ergibt sich so die Energie von 2·95 kg cal. Daraus resultiert eine elektromotorische Kraft von 128 Millivolt, welche sich zu dem Wert, der nach der Nernstschen Theorie zu erwarten wäre, hinzuaddiert. Gemessen wurden 120 Millivolt, wie auch aus der Kurve direkt abgelesen werden kann.

Für noch höhere Konzentrationen als sechsfach normal zeigt die Chlorkurve nochmals einen Knick und steilen Anstieg, welcher ein nochmaliges Absinken des Ionenradius aus der dreiquantigen in die zweiquantige Stufe andeutet. Extrapoliert man nun sowohl die Kantenlänge des zweiquantigen Elementarwürfels und rechnet auf die entsprechende Konzentration um, berechnet man anderseits die Energie aus diesem zweiten Quantensprung, dann ergibt sich eine Steilheit der so konstruierten Geraden, welche derjenigen der gefundenen Werte bei sechs-, sieben- und achtfach normal HCl genau entspricht.

Bei den Konzentrationsketten mit Bromelektroden[1]) liegen die Verhältnisse genau so, wie sie die Theorie vorausrechnen lässt.

[1]) Die Konzentrationsketten mit Bromelektroden und mit Jodelektroden wurden im hiesigen Institut von Herrn Martin gemessen; darüber wird demnächst berichtet werden.

Unter Zugrundelegung des von **Born** für das Bromion berechneten Radius von $2{\cdot}41 \cdot 10^{-8}$ cm erhält man für die vierquantige Anordnung als Kantenlänge des Elementarwürfels die Lösung im Grenzzustand, wenn das ganze Mol in einheitlicher Form vorliegt:

$$\begin{array}{rl} r_{H^{\cdot}_4} & = 8{\cdot}51 \cdot 10^{-8} \\ r_{Br'_4} & = 2{\cdot}41 \cdot 10^{-8} \\ \hline & 10{\cdot}92 \cdot 10^{-8} = \text{halbe Diagonale} \end{array}$$

$$\frac{2 \cdot 10{\cdot}92 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{3}} = 12{\cdot}6 \cdot 10^{-8} \text{ cm Kantenlänge}$$

entsprechend einer Konzentration von 0·825 norm. Für die dreiquantige Anordnung ergibt sich dann wiederum

$$\begin{array}{rl} r_{H^{\cdot}_3} & = 4{\cdot}80 \cdot 10^{-8} \\ r_{Br'_3} & = 1{\cdot}36 \cdot 10^{-8} \\ \hline & 6{\cdot}16 \cdot 10^{-8} = \text{halbe Diagonale} \end{array}$$

$$\frac{2 \cdot 6{\cdot}16 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{3}} = 7{\cdot}10 \cdot 10^{-8} \text{ cm Kantenlänge}$$

entsprechend einer Konzentration gleich 4·65 norm.

Die elektrische Arbeit, die aus dem Übergang aus der vierquantigen in die dreiquantige Anordnung zu erwarten ist, wird wiederum gleich sein

$$A = 2{\cdot}03 \cdot 10^{-8} \left(\frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_4}\right) \varkappa_{\text{eff.}} = 2{\cdot}30 \text{ kg cal. pro Mol } Br\text{-Ion.}$$

$\varkappa_{\text{eff.}}$ ist in diesem Fall gleich

$$\varkappa_{\text{eff.}} = \frac{0{\cdot}532 \cdot 16}{2{\cdot}41} = 3{\cdot}53,$$

Daraus ergibt sich eine elektromotorische Kraft von 100 Millivolt als Zusatzglied zu dem Wert, den die **Nernst**sche Theorie fordert.

Die bisher gemessenen Werte schliessen sich dem berechneten gut an.

Auch über die räumliche Verteilung der Lösungsmittelmoleküle in einer solchen Lösung kann man nach dem oben Gesagten interessante Betrachtungen anstellen.

In dem hier betrachteten Falle werden sich die Wassermolküle wohl so anordnen, dass sie einerseits auf die Verbindungslinien zweier Ladungen zu liegen kommen und anderseits möglichst äquidistant verteilt sind. Für jeden Fall werden jene Wassermoleküle, welche sich auf diesen Verbindungslinien befinden, an den Ionen stärker haften, als die anderen. So wird das Wasserstoffion von 8 Wassermolekülen,

die sich auf den 8 Halbdiagonalen befinden, umgeben sein, während das Chlorion von den 3 Wassermolekülen, die in den Würfelkanten sitzen, umgeben ist. Die Messungen von Lorenz, Riesenfeld u. a. ergaben Gesamthydrotationen der Ionen von etwa $9\,H_2O$ auf Wasserstoff und Chlorion. Die Berechnungen Bjerrums hingegen fordern $11 H_2O$, davon sollen $9\,H_2O$ dem Wasserstoffion und 2 dem Chlorion anhaften. Bei der Konzentration fünffach normal HCl entfallen gerade 11 Moleküle Wasser auf 1 Molekül Chlorwasserstoff. Bei dieser selben Konzentration befindet sich der gesamte Elektrolyt nach obiger Theorie in dreiquantiger Würfelanordnung. Entzieht man diesem weitere Wassermoleküle und geht über zu der sechsfach normalen Säure, dann werden 3 Wassermoleküle abgegeben, wahrscheinlich die in den Würfelkanten befindlichen, denn diese sind zwischen zwei gleiche Ladungen (zwischen zwei Chlorionen) eingelagert, während die 8 in den Würfelhalbdiagonalen liegenden zwischen Chlorion und Wasserstoffion zwischen Ladungen mit verschiedenen Vorzeichen sich befinden. An dieser Stelle, beim Punkt sechsfach[1]) normal hat auch die Chlorkurve nochmals einen Knick und zeigt von da ab nach höheren Konzentrationen hier einen steilen Anstieg. Gleichzeitig wird das Wasserstoffion von da ab ebenfalls gedrückt und es zeigt der Verlauf der Wasserstoffkurve bei diesen Konzentrationen ebenfalls einen steilen Anstieg, welcher ebenfalls in der Gegend zwischen fünf- und sechsfach normal spontan einsetzt.

Die Tatsache, dass die Löslichkeit der Halogene in den Säuren gerade so gross ist, dass auf ein Halogenion gerade 3 Halogenatome entfallen, gibt Anlass zu der Annahme, dass sich dieselben in den Mittelpunkten der Würfelflächen einlagern und so zwischen die Wasserstoffionen zu liegen kommen.

Löslichkeit von Salzen.

Wenn man anstatt einer konzentrierten Salzsäurelösung eine konzentrierte Kochsalzlösung mit der Chlorelektrode auf den osmotischen Druck der Chlorionen untersucht, dann findet man den bei den Salzsäuren beobachteten Knick nicht; das würde heissen, dass die Chlorionen in Kochsalzlösungen sich nicht ändern. Dafür aber berechnet sich die Löslichkeit aus der Annahme, dass dieselbe durch jene Konzentration gegeben ist, bei welcher der dreiquantige raumzentrierte

---

[1]) Vielleicht ist es nicht rein zufällig, dass gerade bei der Konzentration sechsfach normal ($1\,HCl + 8\,H_2O$) die konstant siedende Säure liegt, wenn auch die Zusammensetzung von der Temperatur abhängt.

Kristallwürfel vollständig ausgebildet ist. Die Löslichkeit des Kochsalzes ist etwa 5·25 norm. bei Zimmertemperatur, berechnet wurde 5·0 norm.

Für Chlorkalium ergibt sich eine Löslichkeit von 4·07 fach normal bei Zimmertemperatur und berechnet wurde unter Annahme eines flächenzentrierten Würfels 4·0 fach normal. Für die übrigen Halogensalze scheinen ganz analoge Beziehungen zu bestehen, doch wird man dort von dem oben ausgesprochenen Satze der Gleichquantigkeit beider Ionen absehen müssen und die Möglichkeit des Aufbaues aus verschiedenquantigen Stufen einführen müssen. Darüber wird später noch berichtet werden.

Zustandsgleichung für die Ionen der Halogenwasserstoffsäuren.

In der bekannten Arbeit von Debye und Hückel[1]) über die Theorie der Elektrolyte wird der Ansatz von Ghosh als unzulässig bezeichnet. Ghosh[2]) legt in seiner Theorie die Annahme zugrunde, dass die interionische Arbeit gleich sei $-\frac{\varepsilon^2}{Dr}$, wenn $+\varepsilon$ und $-\varepsilon$ die Ladungen der Ionen, D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedeuten und wenn

$$r = \sqrt[3]{\frac{v}{2N}}$$

als mittlerer Abstand der Ionen eingesetzt wird. Bei einem Kristall ist dies erlaubt, wie die genauen Berechnungen von Born beweisen, dagegen gilt für Lösungen, dass in der Berechnung des mittleren Abstandes die Wahrscheinlichkeiten der Verweilzeiten in der Nähe des hervorgehobenen Ions berücksichtigt werden müssten.

Von Milner[3]) ist ein derartiger Ansatz gemacht worden, doch führt derselbe zu überaus komplizierten mathematischen Ausdrücken, so dass die Anwendung derselben nur unter unkontrollierbaren vereinfachenden Annahmen möglich ist.

Die vom Verfasser oben angestellten Berechnungen weisen aber mit Nachdruck darauf hin, dass in konzentrierten Lösungen von Elektrolyten, zum mindesten aber von Halogenwasserstoffen in Wasser, dieselben den Charakter einer kristallinischen Lösung zeigen. In diesem Falle würde der gegen die Ghoshsche Theorie mit Recht er-

[1]) Physik. Zeitschr. **24**, 190 (1923).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 211 (1921); Journ. Chem. Soc. London **113**, 449, 627, 767.

[3]) Phil. Mag. (6) **23**, 551 (1912); **25**, 743 (1913); **35**, 352, 214 (1918).

hobene Einwand fortfallen. Der mittlere Abstand zweier ungleichnamiger Ionen wäre dann wirklich eine lineare Funktion der dritten Wurzel aus dem Volumen aber nur dann, wenn die beiden oben angenommenen Kristallgrössen einheitlich vorhanden sind, d. h. also bei den Konzentrationen 0·885 norm. und fünffach normal.

Es soll im folgenden gezeigt werden, dass sich eine einfache Zustandsgleichung aufstellen lässt, welche auch im Bereiche hoher Konzentrationen standhält und zwar, welche nur universelle Konstanten enthält.

A. Der osmotische Druck soll von der Form und von dem Zustand der betrachteten Ionenart unabhängig sein.

Die in der Überschrift gegebene Bedingung wird im Konzentrationsbereich bis etwa sechsfach normal von dem Wasserstoffion erfüllt.

Wie in der van der Waalsschen Zustandsgleichung für hochkomprimierte Gase werden in einer Zustandsgleichung für konzentrierte Lösungen für den Druck bzw. osmotischen Druck und für das Volumen Korrektionsglieder eingeführt werden müssen.

Der osmotische Druck muss um die interionische Anziehung erhöht, das Volumen um das von den Molekeln eingenommene Eigenvolumen vermindert werden.

Dieses letztere besteht in dem hier betrachteten Fall der Salzsäure aus dem Volumen des Chlorions, dem des Wasserstoffions und dem der Wassermoleküle.

Für das Volumen des Chlorions wird im folgenden das Volumen der Kugel eingesetzt werden, deren Radius gleich dem betreffenden Ionenradius ist[1]).

Das Eigenvolumen der $H^{\cdot}$-Ionen kann man neben den anderen Grössen vernachlässigen.

Nun liegen bei Konzentrationen zwischen 0·885 und fünffach normal zwei verschiedene Grössen von Atomionen vor, die in der vierten und die in der dritten Quantenbahn der äussersten Elektronenschale befindlichen. Das Volumen dieser Ionen in dem besagten Sinn wird also gleich sein der Summe der grossen Kugeln, vermehrt um die Summe der kleinen Kugeln. Das dem b in der van der Waalsschen

[1]) Das Volumenkorrektionsglied ist sehr klein, so dass eine genaue Berechnung zur Zeit experimentell nicht nachgeprüft werden kann. Tatsächlich müsste ein mittlerer Radius, als Funktion der Temperatur eingeführt werden und zwar die mittlere Distanz, bis zu welcher das $H^{\cdot}$-Ion infolge seiner kinetischen Energie in das Abstossungsgebiet des Cl'-Ions eindringen kann.

Gleichung entsprechende B wird somit eine Funktion der Konzentration sein. Bezeichnet man mit ν die Anzahl der Cl'-Ionen in vierquantiger Anordnung, mit μ jene der dreiquantigen Anordnung, so wird B gleich sein

$$B = \nu(\varphi)_4 + \mu(\varphi)_3 + q(\omega), \tag{6}$$

wenn $(\varphi)_4$ das „Wirkungsvolumen" eines Chlorions im vierquantigen Zustand und $(\varphi)_3$ das entsprechende im dreiquantigen Zustand ist und wenn ω das Volumen eines Wassermoleküls ist; q ist dann die Anzahl Wassermoleküle, welche bei der betreffenden Konzentration auf ein Molekül HCl entfallen. Die beiden Grössen ν und μ lassen sich leicht auf folgendem Weg berechnen: die Anzahl der Kristallelementarwürfel, welche der vierquantigen Anordnung entsprechen, wird gleich sein der Anzahl der Cl'-Ionen, die sich im vierquantigen Zustand befinden, wird also gleich ν sein, und dementsprechend ist μ die Anzahl der Kristallelementarwürfel in dreiquantiger Anordnung. Da die Berechnungen für ein Grammolekül gelten soll, so wird die Beziehung gelten müssen:

$$\nu + \mu = N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \tag{7}$$

und da das Grammolekül in v Kubikzentimetern enthalten ist, muss

$$\nu\alpha + \mu\beta = v \tag{8}$$

sein. Darin bedeutet α und β jeweils das Volumen des grossen und des kleinen Elementarwürfels, also:

$$\alpha = \lambda_4^3 \qquad \beta = \lambda_3^3.$$

Aus Gleichung (7) und (8) ergibt sich unschwer:

$$\nu = \frac{v - N\beta}{(\alpha - \beta)}, \tag{9}$$

$$\mu = N - \nu. \tag{9a}$$

Für die Berechnung von q dient die Beziehung:

$$\frac{v \cdot \sigma - M}{18} = \text{Anzahl der Mole Wassers.} \tag{10}$$

Daraus
$$q = \frac{v \cdot \sigma - M}{18} \cdot N. \tag{11}$$

σ bedeutet darin das spez. Gewicht der Lösung und M ist das Molekulargewicht des betreffenden Halogenwasserstoffes.

Das spez. Gewicht σ ist bei der Salzsäure eine lineare Funktion der Konzentration.

$$\sigma = \left(\frac{16{\cdot}8}{v} + 1\right), \tag{12}$$

somit

$$q = \frac{v\left(\frac{16.8}{v}+1\right)-M}{18}\cdot N = \frac{16.8+v-M}{18}\cdot N.$$

Die Volumkorrektur B ergibt sich damit als Funktion von v.

$$B = \frac{v-N\beta}{\alpha-\beta}(\varphi)_4 - \frac{v-N\alpha}{\alpha-\beta}(\varphi)_3 + \frac{v+16.8-M}{18}\omega$$

$$= \left[\frac{(\varphi)_4-(\varphi)_3}{\alpha-\beta}+\frac{N\omega}{18}\right]v - \left[\frac{(\varphi)_3\alpha-(\varphi)_4\beta}{\alpha-\beta}+\frac{16.8-M}{18}\omega\right]N.$$

Daraus

$$(v-B) = v\left(1-\left[\frac{(\varphi)_4-(\varphi)_3}{\alpha-\beta}+\frac{N\omega}{18}\right]\right)+\left[\frac{16.8-M}{18}\omega N\right]. \quad (13)$$

Denn es lässt sich zeigen, dass $(\varphi)_3\alpha-(\varphi)_4\beta = 0$.

Es sei für

$$\left(1-\left[\frac{(\varphi)_4-(\varphi)_3}{\alpha-\beta}+\frac{N\omega}{18}\right]\right)=\frac{1}{\xi} \quad (14)$$

und für

$$\left[\frac{16.8-M}{18}\omega N\right]\xi = \eta \quad (15)$$

gesetzt.

Der osmotische Druck muss um den Betrag, welcher der interionischen Arbeit entspricht, korrigiert werden.

Für die interionische Arbeit bei der Verdünnung einer Lösung muss aber im Falle einer kristallinischen Anordnung der Ionen die Gitterpotentialdifferenz ganz entsprechend der Bornschen Berechnung für Kristalle, nur unter Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ($D_{H_2O} = 81$), gelten.

Das Gitterpotential für den raumzentrierten Würfel ist aber gleich $-\frac{e^2}{a_w}\cdot 2.03536$ Erg. Darin ist a_w die Kante des Elementarwürfels und 2.03536 ist die Madelungsche Konstante. Die innere, elektrische Arbeit, die bei der Verdünnung eines Mols Halogenwasserstoff vom Volumen v_1 auf das Volumen v_2 geleistet werden muss, wird gleich sein

$$A_i = -\frac{e^2}{D}\,2.035\,N^{4/3}\cdot 2.388\cdot 10^{-11}\left(\frac{1}{\sqrt[3]{v_2}}-\frac{1}{\sqrt[3]{v_1}}\right)\text{ Cal.} \quad (16)$$

$\frac{dA_i}{dv}$ wird somit das Druckkorrektionsglied in der Zustandsgleichung des Wasserstoffions ergeben.

Setzt man zur Vereinfachung des Ausdrucks

$$\frac{e^2}{2D}\,2.035\cdot N^{4/3}\cdot 3.388\cdot 10^{-11} = 3.52, \quad (17)$$

so wird
$$\frac{dA_i}{dv} = 3{\cdot}52 \cdot \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt[3]{v^4}}. \tag{18}$$

Die vollständige Zustandsgleichung lautet dementsprechend

$$\left(p + 3{\cdot}52 \cdot \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt[3]{v^4}}\right)(v + \eta) = \xi RT. \tag{19}$$

Die gesamte osmotische Arbeit des $H^{\cdot}$-Ions:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{\xi RT}{v + \eta} dv - \int_{v_1}^{v_2} 3{\cdot}52 \cdot \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt[3]{v^4}} dv. \tag{20}$$

$$A = A_0 - A_i = \xi RT \ln \frac{v_2 + \eta}{v_1 + \eta} - 3{\cdot}52 \left(\frac{1}{\sqrt[3]{v_1}} - \frac{1}{\sqrt[3]{v_2}}\right). \tag{21}$$

Die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette mit Wasserstoffelektroden lässt sich somit durch folgende Gleichung darstellen:

$$E = \frac{\xi RT}{F \cdot 0{\cdot}238 \cdot 0{\cdot}4343} \log \frac{v_2 + \eta}{v_1 + \eta} - \frac{3{\cdot}52 \cdot 10^3}{F \cdot 0{\cdot}238} \left(\frac{1}{\sqrt[3]{v_1}} - \frac{1}{\sqrt[3]{v_2}}\right). \tag{22}$$

Für Salzsäure gelten folgende Werte, die in der Tabelle zusammengestellt sind. Darin bedeutet n die Normalität der Salzsäure, v ist die Anzahl Kubikzentimeter, in welchen ein Mol gelöst ist. Die in der dritten und vierten Spalte enthaltenen Teile der elektromotorischen Kraft, das logarithmische Glied und das dem Gitterpotential entsprechende, sind erhalten durch Kombination mit dem Werte für die 0·1 norm. Säure.

Tabelle 3.

Radien der Chlorionen	Volumina der Chlorionen	Kantenlänge der Elementarwürfel
$(r)_4 = 2{\cdot}13 \cdot 10^{-8}$ cm	$(\varphi)_4 = \frac{4}{3}(r)_4^3 \pi = 40{\cdot}5 \cdot 10^{-24}$	$\lambda_4 = 12{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$ cm
$(r)_3 = 1{\cdot}20 \cdot 10^{-8}$ cm	$(\varphi)_3 = \frac{4}{3}(r)_3^3 \pi = 7{\cdot}2 \cdot 10^{-24}$	$\lambda_3 = 6{\cdot}92 \cdot 10^{-8}$ cm

Volumina der Elementarwürfel	Volumen eines Wassermoleküls	Konstanten siehe S. 419 (14), (15)
$\lambda_4^3 = \alpha = 1861 \cdot 10^{-24}$	$\omega = 0{\cdot}52 \cdot 10^{-24}$	$\xi = 1{\cdot}041$
$\lambda_3^3 = \beta = 330 \cdot 10^{-24}$	—	$\eta = 0{\cdot}355$

Tabelle 4.

n	v	$\frac{A_0}{F \cdot 0{\cdot}2388}$ Millivolt	$\frac{A_i}{F \cdot 0{\cdot}2388}$ Millivolt	E ber. Millivolt	E gef. Millivolt
0·1	10000	—	—	—	—
0·5	2000	42·3	5·0	37·3	37·8
1·0	1000	60·5	8·2	52·3	54·0
1·5	666	71·0	10·4	60·6	62·5
2·0	500	78·5	12·2	66·3	68·4
3·0	333	91·8	15·0	76·8	74·2
4·0	250	96·5	17·2	79·3	77·2
5·0	200	102·3	19·1	83·2	81·8

Die in den beiden letzten Spalten aufgezeichneten elektromotorischen Kräfte, die gefundenen und die berechneten, zeigen eine doch recht weitgehende Übereinstimmung. Trotzdem ist ein ganz kleiner Gangunterschied bemerkbar. Derselbe kann einerseits dadurch erklärt werden, dass das Diffusionspotential nicht ganz ausgeschaltet werden kann, anderseits aber lässt sich bei Annahme der Veränderlichkeit des Volumens der Wassermoleküle mit der Konzentration der Säure die Theorie mit der Erfahrung vollständig zur Deckung bringen.

B. Der osmotische Druck hängt von dem Zustand der betrachteten Ionenart ab.

Dieser Fall liegt beim Chlorion vor. Die Chlorionen mit dreiquantigen äussersten Elektronenschalen haben die Tendenz in die vierquantige Bahn überzugehen, also ihr Volumen zu vergrössern. Die Arbeit, die dabei geleistet wird, entspricht der Arbeit die das Elektron leistet wenn es aus der dritten in die vierte Bahn übergeht[1]; dieselbe wurde auf S. 413 berechnet. Dabei hat sich ergeben, dass zwischen 0·885 norm. und 5·0 norm., das ist beim Übergang eines Mol Salzsäure aus dem vierten in den dritten Quantenzustand, eine Arbeit von 2·95 kg cal. geleistet wird. Dieser Betrag muss also auch in der Gleichung der osmotischen Arbeit des Chlorions und zwar in oben angegebenem Konzentrationsbereich gefunden werden.

Da das Chlorion mit der gleichen Kraft in das elektrische Feld der Ionen hineingezogen wird, wie das Wasserstoffion, da andererseits dieselbe Raumerfüllung wie in der obigen Zustandsgleichung des Wasserstoffions B gilt, so wird die osmotische Arbeitsgleichung des Chlorions

[1] Scheinbar liegt hier ein Vorzeichenfehler vor; es sei deshalb an dieser Stelle daran erinnert, dass bei den herrschenden Dielektrizitätskonstanten 81 die erste stabile Quantenbahn den Radius $10{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ cm haben würde.

dieselben Glieder wie jene des Wasserstoffions enthalten müssen, es muss nur noch ein Glied hinzugefügt werden, und zwar jenes, welches sich aus der Energieveränderung beim Übergang des Chlorions aus dem vierquantigen in den dreiquantigen Zustand ergibt. Es hatten sich 2·95 cal. für das Grammolekül ergeben. Dieser Energieüberschuss gibt sich in dem elektrischen Potential der Chlorkonzentrationsketten zu erkennen (siehe Fig. 1). Der ausgesprochene Knick in der Kurve lässt erkennen, dass es nicht möglich sein wird, eine Zustandsgleichung aufzustellen, welcher alle Konzentrationen des Chlorions einheitlich umfasst. Von niederen Konzentrationen bis zur Konzentration des Knicks wird eine andere Beziehung gelten als zwischen den beiden Knicken, also zwischen 0·885 norm. und 5·0 norm. Chlorion, also im Bereiche der Umwandlung der vierquantigen in die dreiquantigen Anordnungen.

Da das Gebiet der verdünnten Lösungen von ganz anderen Gesichtspunkten aus behandelt werden muss, so soll im folgenden nur die Zustandsgleichung für das Bereich zwischen den beiden Knicken entwickelt werden.

Bei einer quantenhaften, sprungweisen Umwandlung aus einer Stufe in die andere, müssen in dem betrachteten Bereich Ionen zweierlei Grösse gleichzeitig nebeneinander existieren können. Bei einer nichtquantenhaften Verringerung des Ionenradius müssten sich alle Ionen gleichzeitig verringern, also in jedem Stadium gleich gross sein. Die Berechnung der Arbeit würde dann zu einer nichtlogarithmischen Funktion führen. Die beobachtete logarithmische Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Konzentrationskette von der Konzentration fordert eine Zustandsgleichung folgender Form:

$$\left(p + 3{\cdot}52 \cdot \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt[3]{v^4}} - \frac{\varrho}{v}\right)(v + \eta) = \xi RT. \tag{23}$$

Somit gilt für die Arbeit bei der Verdünnung des Chlorions vom Volumen v_1 auf das Volumen v_2:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{\xi RT}{v + \eta}\,dv - \int_{v_1}^{v_2} 3{\cdot}52 \cdot \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt[3]{v^4}}\,dv + \int_{v_1}^{v_2} \frac{\varrho}{v}\,dv. \tag{24}$$

Darin ist ϱ gegeben durch die Beziehung: $\varrho \ln \frac{5}{0{\cdot}885} = 2{\cdot}95 =$ Arbeit beim Übergang des Chlorions aus der dreiquantigen in die vierquantige Stufe. $\varrho = 1{\cdot}71$ Cal.

Die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette ist somit gleich:

$$\left.\begin{aligned} E = & \underbrace{\frac{\xi R T}{96540 \cdot 0{\cdot}2388 \cdot 0{\cdot}4343} \log^{10} \frac{v_2 + \eta}{v_1 + \eta}}_{\text{I}} \\ & - \underbrace{\frac{3{\cdot}52 \cdot 10^3}{96540 \cdot 0{\cdot}2388}\left(\frac{1}{\sqrt[3]{v_1}} - \frac{1}{\sqrt[3]{v_2}}\right)}_{\text{II}} + \underbrace{\frac{1{\cdot}71}{0{\cdot}4343 \cdot 96540 \cdot 0{\cdot}2388} \log^{10} \frac{v_2}{v_1}}_{\text{III}}. \end{aligned}\right\} \quad (24\text{a})$$

Tabelle 5.

Norm.	I	II	III	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gef.}}$
0·885					
1·00	0·0032	0·0006	0·0091	0·0117	0·0175
1·5	0·0137	0·0027	0·0391	0·0501	—
2·0	0·0214	0·0046	0·0606	0·0774	0·0766
3·0	0·0320	0·0073	0·0910	0·1157	0·1110
4·0	0·0396	0·0081	0·1125	0·1439	0·1310
5·0	0·0453	0·0115	0·1280	0·1618	0·1468

Wie obiger Tabelle zu entnehmen ist, schliessen sich die berechneten Zahlen in befriedigender Weise an die experimentell gefundenen an. Die auftretenden Unterschiede lassen sich leicht erklären:

Erstens wird die Kantenlänge des Elementarwürfels durch die Wärmebewegung der Ionen vergrössert werden, dadurch wird das Zusammenstossen der Ionen schon bei einer etwas geringeren Konzentration eintreten, der Knick in der Kurve erscheint deshalb schon etwas früher als bei der für den Idealfall ruhender Ionen berechneten Konzentration. Der Knick liegt bei etwa 0·82 norm., während er für die Konzentration 0.885 berechnet wurde (siehe Fig. 1). Das Glied II der Gleichung (Änderung des Gitterpotentials) wird ebenfalls einen, wenn auch kleinen Temperaturkoeffizienten haben. Dagegen muss wohl das Glied III (Änderung der Quantenbahn) von der Temperatur unabhängig sein.

Zweitens wurde das Glied III, dem die Änderung des Energieinhaltes des Chlorions durch den Quantensprung zugrunde liegt, unter der Voraussetzung berechnet, dass die effektive Zentralladung des Chlorions bei den betrachteten Konzentrationen konstant sei. Da diese aber von den Ladungen der benachbarten Ionen, wenn auch nur in geringem Masse, abhängig sein muss, so wird auch mit der Distanz der Ionen voneinander diese Effektivladung sich ändern und zwar wird dieselbe mit zunehmender Konzentration abnehmen. Da diese Grösse bei der Berechnung der Arbeit mit dem Quadrat eingeht, so genügt

eine Änderung um etwa 2% um den in der Tabelle ersichtlichen Fehlbetrag auszugleichen.

Drittens wird sich voraussichtlich eine Elektrodenfunktion bemerkbar machen, in dem Sinne, dass die Integrationskonstanten, deren man sich im allgemeinen billig durch bestimmte Integration entledigt, für verschiedene Lösungsmittel verschieden sein werden. Ein solcher Einfluss zeigt sich bereits bei den Versuchen mit salzhaltigen Säurelösungen oder mit Alkoholzusatz usw. Verschieden konzentrierte Säuren allein schon kann man als verschiedene Lösungen ansehen, und so wird man an Stelle dieser Integrationskonstanten eine Funktion der Konzentration einführen müssen, ganz speziell aber wird dies bei den konzentrierten Lösungen der Fall sein. Diese Funktion wird sich auch in der Änderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu erkennen geben.

Es wäre verfrüht, wollte man versuchen, durch Einführung dieser Korrektionen, eine genauere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Die experimentell gefundenen Werte bedürfen trotz der Genauigkeit der Messung als solcher einiger Korrektionen, wie Ausschaltung des Diffusionspotentials, Reduktion des Partialdruckes des die Elektroden beladenden Wasserstoffes bzw. Halogens (Elimination des Partialdruckes des Wasserdampfes und des Halogenwasserstoffes) und schliesslich ist auch der Einfluss des Lichtes auf die Elektroden nicht zu unterschätzen.

Ionenradien und Raumerfüllung.

Über den Begriff der Grösse der Moleküle und Ionen herrscht zur Zeit noch grosse Uneinigkeit in der Reihe der Autoren. Je nach der experimentellen Grundlage der verschiedenen Ansichten werden verschiedene Zahlenwerte angegeben, ohne dass bisher versucht worden wäre, eine Brücke zwischen denselben zu schlagen.

Die Begriffe Wirkungsradius, Anziehungs- und Abstossungssphären oder auch schlechtweg das Volumen der Ionen sind nicht genügend definiert, um einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein. Die Mittelwertsgrössen, wie absorbierender Querschnitt, optischer Radius usw., entbehren vollständig der Realität einer scharfen Grenze. Es soll nun im folgenden versucht werden, einige Zusammenhänge zwischen den auf verschiedenem Wege gefundenen Grössen wahrscheinlich zu machen.

Der Ionenradius, den Born berechnet, ist wohl die am besten definierte Grösse, von der aus sich alle anderen ableiten lassen müssen. Wenn auch vielleicht der absolute Zahlenwert derselben nicht ganz

festliegen mag, so wird die Abweichung von dem wahren Wert sicher nicht mehr als 4 % betragen.

Beziehungen zwischen den Bornschen Radien und den aus optischen Messungen erhaltenen.

Vergleicht man die von Heydweiller[1]) aus Refraktionsmessungen berechneten Radien mit den Bornschen, dann fällt zunächst auf, dass die letzteren durchweg grösser sind als die ersteren, während die meisten nach dritten Methoden, wie z. B. aus Ionenbeweglichkeiten berechneten Werte, zwischen diesen beiden Werten liegen.

Bei der optischen Methode werden offenbar nicht die wahren Radien beobachtet, sondern der Mittelwert aller Projektionen derselben in einer Richtung. Dieser Mittelwert wird erhalten durch Summation aller möglichen Richtungen und Division durch die Anzahl derselben

Es muss also zwischen den beiden genannten Werten die Beziehung bestehen, wenn r_i den wahren Radius und $r_{\text{opt.}}$ den mittleren Wert aller Projektionen bedeutet.

$$r_{\text{opt.}} = r_i \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\varphi \, d\varphi = r_i \frac{2}{\pi} \cdot \qquad (25)$$

Tabelle 6.

Substanz	Born r_i	Heydweiller $r_{\text{opt.}}$	$r_i \frac{2}{\pi}$
H	0·625	0·85	0·395
Si	1·49	0·90	0·94
Na	1·59	0·95	1·01
K	2·00	1·2	1·27
Rb	2·24	1·3	1·43
Cs	2·22	1·45	1·41
Tl	2·00	1·76	1·27
Ca	1·91	1·2	1·22
Cl	2·13	1·35	1·36
Br	2·41	1·60	1·53
J	2·88	1·85	1·84

Obiger Tabelle ist zu entnehmen, dass die genannte Mittelwertsbeziehung mit grosser Annäherung erfüllt ist. Bei den Halogenionen ist die Übereinstimmung fast vollkommen, während bei den Kationen sich kleine Abweichungen ergaben. Im speziellen der Wert für das

[1]) Ann. d. Physik (4) **41**, 499 (1913); **42**, 1273 (1913).

$H^{\cdot}$-Ion fällt ganz heraus. Darauf soll in einer späteren Mitteilung genauer eingegangen werden.

Dass die obige Beziehung nicht genauer stimmen kann, geht schon daraus hervor, dass die optischen Radien von der Lichtwellenlänge, mit welcher die Refraktion bestimmt wurde, abhängen.

Formen und Deformationen der Ionen.

Bei den meisten Berechnungen, welche angestellt wurden, nimmt man der Einfachheit wegen an, dass die Moleküle und Ionen Kugelgestalt haben mit scharf begrenztem Volumen. Das Bild der starren Glaskugeln wurde für die Veranschaulichung öfter gebraucht. Heutzutage wird aber wohl niemand mehr daran zweifeln, dass dasselbe nicht imstande ist, die Eigenschaften der Moleküle und Ionen darzustellen. Ein rasch fortschreitendes Elektron kann bis in die Nähe des Kerns in das Innere eines Atoms eindringen. Ein α-Teilchen kann sogar den Kern zertrümmern. Dagegen wird ein $H^{\cdot}$-Ion, welches sich mit der Geschwindigkeit der Gasmoleküle bewegt, nicht einmal bis an die äusserste Elektronenhülle herankommen. Und trotzdem kann man gewisse Kugelflächen als die Grenze des Atoms bzw. des Ions definieren, doch wird diese Grenze für verschiedene Vorgänge verschieden weit zu setzen sein, je nach den Geschwindigkeiten, welche beim Durchdringen derselben auftreten. Für einen Lichtstrahl, dem gegenüber die Geschwindigkeit der umlaufenden Elektronen klein ist, gilt nicht einmal die äusserste Elektronenschale als Grenze, sondern eine Kugelfläche, deren Radius um $\frac{2}{\pi}$ kleiner ist. Doch kommt dieser Grösse nur die Bedeutung eines Mittelwertes zu; als eine Dimension des Atoms oder Ions kann dieselbe nicht angesehen werden. Ebensolche Mittelwertsbedeutung kommt allen jenen berechneten Radien zu, welche sich auf die Bewegung eines Ions in einem reibenden Medium beziehen.

Ausser den durch die Bohrsche Theorie gegebenen Quantenbahnen, deren Radien eine scharf definierte Realität besitzen, kann man noch andere Grenzen angeben, wie beispielsweise das Gebiet um ein Ion herum, in welchem die Anziehung eines positiven Ions von den Elektronen des Anions gleich ist der Abstossung von dem Kern desselben. Für ein würfelförmig gebautes Ion, wie das Chlorion, ergibt sich in der Richtung und entlang der Würfelachse gemessen dieser Punkt in einer Distanz vom Kern, welche das 1·78fache des Ionenradius ist

$$1{\cdot}78 = \left(\frac{4}{3}\right)^2.$$

Bezüglich der Form und der Deformierbarkeit der Ionen liegen bereits ausgedehnte Betrachtungen von Fajans[1]) vor. Fajans nimmt an, dass die Ladungen der benachbarten Ionen auf die Elektronenbahnen des betrachteten Ions einwirken müssen. An Hand einer ganzen Reihe physikalischer Eigenschaften elektrolytischer Lösungen wird gezeigt, dass eine Deformation in der Tat vorliegt. Es fragt sich aber, ob diese Deformationen in kontinuierlicher Weise gedacht werden dürfen oder ob sie quantenhaft, sprungweise auftreten. Die in der vorliegenden Abhandlung aufgestellte Theorie würde zugunsten der letzteren Auffassung sprechen.

Zu der Frage der Raumerfüllung hat R. Lorenz[2]) sehr weitgehende Betrachtungen angestellt. Dort findet man auch eine genauere vergleichende Zusammenstellung der aus verschiedenen Theorien erhaltenen Raumerfüllungszahlen. Dieselben schwanken in weiten Grenzen.

Das Volumen eines Atoms oder Ions ist eben reine Definitionssache. Je nachdem von welchem Gesichtspunkt aus man an diese Grössen herantritt, werden sich verschiedene Werte ergeben. Nimmt man an, dass das wahre Volumen eines Atoms oder Ions sich aus der Summe der Volumina der positiven und negativen Elektrizitätsteilchen, aus dem diese Gebilde bestehen, zusammensetzt, dann wird der Wert, der sich so jeweils ergibt, ausserordentlich klein sein. Nimmt man dagegen an, dass der von einem Atom oder Ion eingenommene Raum identisch ist mit dem von den Kraftfeldern der einzelnen Ladungen bestrichenen Raum, dann ist derselbe unendlich gross. Zwischen diesen Extremen können eine ganze Reihe bevorzugter Raumgrenzen definiert werden und hier ist in erster Linie die äusserste Elektronenschale zu nennen. Dazu gesellen sich die oben besprochenen Höfe der Ionen, charakterisiert durch die elektrostatische Neutralität. Aber auch dem nicht von Elektronen umlaufenen Quantenkreise scheint eine gewisse Realität zuzukommen. Hier sei auch noch der durch Rotationen der Moleküle entstehenden Rotationskörper gedacht, welche bei rascher Rotation langsam sich bewegenden Massenpunkten gegenüber sich jeweils wie eine starre einheitliche Masse verhalten.

Von vielen Seiten wird darauf hingewiesen, dass die Ionen von einer Wasserhülle umgeben sind; bei dem Begriff der Ionenhydratation hat man die Vorstellung, dass die Wassermoleküle sich um die Ionen

[1]) Zeitschr. f. Physik **23**, 1; Zeitschr. f. Kristallographie **61**, 18 (1924).

[2]) Lorenz und Posen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 265; **95**, 340; **96**, 81, 217, 231; **103**, 243; **105**, 175; **106**, 46. Lorenz und Herz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **127**, 205, 369; **132**, 36; **138**, 285; **140**, 399; **141**, 304.

dichter gruppieren und so mit demselben ein mehr oder weniger einheitliches Ganzes bilden. Verfasser kann sich dieser Auffassung nicht anschliessen, sondern vertritt, wie aus obiger Theorie hervorgeht, den Standpunkt, dass es im wahren Sinn des Wortes keine Ionenhydratation gibt, sondern nur eine Hydratation der zwischen den Ionen auftretenden Kraftfelder.

Allgemeine Bemerkungen.

Bei Betrachtung der von Ghosh berechneten Resultate findet man eine so schlagende Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, dass man nicht gut anders kann, als seiner Theorie Glauben zu schenken. Man kann es sich nicht gut vorstellen, dass ein Zahlenzufall sich auf so breiter Basis bewähren sollte.

Die in der vorliegenden Abhandlung entwickelte Theorie und ebenso die Messbefunde sind mit der Ghoshschen Auffassung im Einklang. Auch hier wird der mittlere Abstand der Ionen der dritten Wurzel aus dem Volumen proportional gesetzt, und zwar unter der Annahme, dass die Ionen nicht nur unter dem Einfluss anziehender Kräfte bzw. abstossender Kräfte stehen, sondern auch von distanzierenden Gesetzen beherrscht werden, wie dies in einem Kristall der Fall ist; dies gilt speziell für die konzentrierten Lösungen. In verdünnten Lösungen werden auch Mittelwertsgesetze mehr und mehr Geltung haben, welche im Grenzfall zu den Gasgesetzen überleiten.

Vielleicht ergeben sich hier in dem Gebiete der hohen Konzentrationen noch einfachere Gesetze als bei den Kristallen selbst, da die äusserste Elektronenschale, welche für die Distanzierung der Ionen wohl ausschlaggebend ist, bei den elektrolytischen Ionen von den inneren weit entfernt zu sein scheint, während bei den Kristallen auch die inneren Elektronenschalen auf die Distanzierung mitbestimmend wirken.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.
März 1926.

Zur Kinetik der Kohlensäureassimilation.

Von

Josef Holluta.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 3. 26.)

Ganz ähnlich wie die vor mehr als einem halben Jahrhundert angestellten theoretischen Überlegungen A. v. Baeyers[1]), welche zur Aufstellung der Formaldehydhypothese führten, die weitere Forschung mächtig angeregt haben, wirkten auch die, erst vor wenigen Jahren abgeschlossenen, mit grossem experimentellem Geschick und unter schwierigsten Verhältnissen durchgeführten Untersuchungen über die Kohlensäureassimilation von R. Willstätter und A. Stoll[2]). Durch diese Arbeiten wurde die alte v. Baeyersche Auffassung vom Mechanismus des Assimilationsprozesses besonders hinsichtlich des ersten isoliert auftretenden Zwischenproduktes desselben wesentlich gestützt, was auch in neuester Zeit durch den G. Klein[3]) gelungenen Nachweis der Bildung des Formaldehydes bei der photoenergetischen Kohlensäurereduktion in der grünen Pflanze bestätigt werden konnte. Wenn auch die genannten und viele andere Untersuchungen den quantitativen Verlauf der Kohlensäureassimilation über Formaldehyd nicht zu beweisen vermögen, so ist doch als eines ihrer wichtigsten Ergebnisse die endgültige Feststellung der stöchiomtrischen Verhältnisse bei diesem Prozess zu buchen.

Damit war ein recht bemerkenswerter Schritt nach vorwärts getan und die weitere Bearbeitung des Problems konnte nun in erheblicherem Masse als bisher unter Zuhilfenahme physikalisch-chemischer Methoden erfolgen. Tatsächlich ist eine derartige Entwicklung auch in den letzten Jahren zu beobachten und ist als erfolgreichster Forscher auf

---

[1]) Ber. **3**, 63 (1870).

[2]) Untersuchungen über das Chlorophyll, Berlin 1913. Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918.

[3]) Naturw. **13**, 21 (1925).

diesem Gebiete wohl O. Warburg[1]) zu nennen, dem wir eine neue Versuchsmethodik und umfassende theoretische Erkenntnisse in bezug auf den Mechanismus der photoenergetischen Kohlensäurereduktion verdanken. Unter seinen zahlreichen experimentellen Versuchen erweckt besonderes Interesse eine Reihe von Geschwindigkeitsmessungen in Abhängigkeit von Beleuchtungsstärke und Kohlensäurekonzentration, welche, einzig in ihrer Art, vom reaktionskinetischen Standpunkte aus ausgewertet nicht unwichtige Schlüsse auf den genaueren Reaktionsmechanismus gestatten. Über derartige neue Berechnungen und Betrachtungen sollen die folgenden Zeilen kurz berichten.

Auf die Versuchsmethodik O. Warburgs näher einzugehen, verbietet der beschränkte Raum, den diese Darstellung für sich in Anspruch nehmen darf. Es kann darüber in aller Ausführlichkeit an den zitierten Stellen nachgelesen werden. Und so mag hier nur kurz erwähnt werden, dass bei allen den späteren Rechnungen zugrundegelegten Versuchen der Reaktionsfortschritt durch Messung des gebildeten Sauerstoffs nach jeweils gemessenen Zeitabständen bestimmt wurde.

Wir wollen zunächst eine Versuchsreihe[2]) herausgreifen, bei welcher unter Gleichhaltung sämtlicher anderer Versuchsbedingungen, nur die Kohlensäurekonzentration geändert wurde. Bei diesen Versuchen, deren Resultate Tabelle 1 wiedergibt, blieben Kohlensäurekonzentration und Beleuchtungsstärke während der Beobachtungsdauer konstant. Ein Einfluss der Diffusion der Kohlensäure zu den Assimilationsorganen ist durch die besondere Anordnung der Versuche ausgeschaltet.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	$10^6 \cdot C_{H_2CO_3}$ in Molen pro 1 Liter	Versuchsdauer in Minuten	Verbrauch an Molen H_2CO_3 in t Min. $\cdot 10^6$	H_2CO_3-Verbrauch pro Min. $\cdot 10^6$
1	0·53	60	77·1	1·29
2	1·0	60	125·0	2·08
3	2·6	30	159·5	5·32
4	5·3	30	191·7	6·39
5	9·8	30	236·5	7·88
6	23·0	30	268·8	8·96
7	43·0	30	284·4	9·48
8	91·0	30	321·9	10·73

[1]) Biochem. Zeitschr. **100**, 231 (1919); **103**, 188 (1920). Zusammenfassend dargestellt. Naturw. **13**, 985 (1925).

[2]) Loc. cit. **100**, 252 ff.

Wie schon O. Warburg erwähnt, ergibt sich aus diesen Versuchsresultaten zunächst, dass bei niedrigem $C_{H_2CO_3}$ die Assimilationsgeschwindigkeit diesem angenähert proportional ist, während höhere $C_{H_2CO_3}$ schwächer beeinflussen und bei den höchsten Werten derselben die Geschwindigkeit nahezu unabhängig von der H_2CO_3-Konzentration wird. Es scheint, dass sich in der gemessenen Teilreaktion die Kohlensäure mit einem zweiten Stoff der grünen Zelle umsetzt, dessen Konzentration im Lauf der Reaktion abnimmt.

Es kann als Kennzeichen höhermolekularer Reaktionen gelten, dass ihre Geschwindigkeit immer unabhängiger von der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers wird, wenn diese im Laufe eines Versuchs selbst konstant gehalten, in aufeinander folgenden Versuchen immer weiter gesteigert wird.

Nehmen wir vorerst an — was nach den Versuchsresultaten O. Warburgs durchaus berechtigt ist —, dass die Geschwindigkeit der Reaktion direkt proportional der Kohlensäurekonzentration, der Beleuchtungsstärke und der Oberfläche ist, an welcher der Prozess verläuft, so ist zunächst zu berücksichtigen, dass die Letztere während des Vorgangs durch Beladung mit den Reaktionsprodukten abnehmen muss, wenn der Abtransport derselben langsamer erfolgt, als die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion. Dies ist, da es sich in unserem Falle um durch Diffusionsvorgänge beeinflusste Prozesse handelt, wahrscheinlich, und wird noch dadurch gestützt, dass man stets nach längst beendeter Assimilation noch Assimilationsprodukte in den Chloroplasten vorfindet. Ferner scheint die strahlende Energie, wie aus später zu besprechenden Versuchen desselben Forschers hervorgeht, dadurch wirksam zu sein, dass sie unmessbar rasch einen Stoff der Pflanzenzelle in einen reaktionsfähigen Zustand versetzt, in welchem er dann an der gemessenen Teilreaktion teilnimmt. Die Abnahme der Oberfläche können wir in erster Annäherung wohl proportional setzen dem Ausdrucke $(O - kx)$ in welchem k einen Proportionalitätsfaktor[1], O die Oberfläche und x die Menge der in der Zeit t gebildeten Reaktionsprodukte bedeutet. Wird ferner noch berücksichtigt, dass während des ganzen Versuches sowohl mit gleicher Intensität bestrahlt, als auch die Konzentration der Kohlensäure konstant gehalten wird, so ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit die Gleichung:

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = K \cdot C_{H_2CO_3} \cdot B\,(O - k\,C_{O_2}) \qquad (1)$$

[1]) k kann auch definiert werden als die Oberfläche, welche ein Mol der Reaktionsprodukte bedeckt.

in welcher K die Geschwindigkeitskonstante und B die Konzentration des durch die ständige Bestrahlung aktivierten Reaktionsteilnehmers bedeutet. Beachten wir nun, dass die Gleichung (1), weil neben K auch O unbekannt ist, sich nicht integrieren lässt, und setzen wir ferner für k versuchsweise 1, so ergibt sich mit Mittelwerten der nutzbaren Oberfläche gerechnet die Beziehung:

$$\frac{C_{O_2}}{t} = K \cdot C_{H_2CO_3} \cdot B\left(O - \frac{C_{O_2}}{2}\right). \tag{2}$$

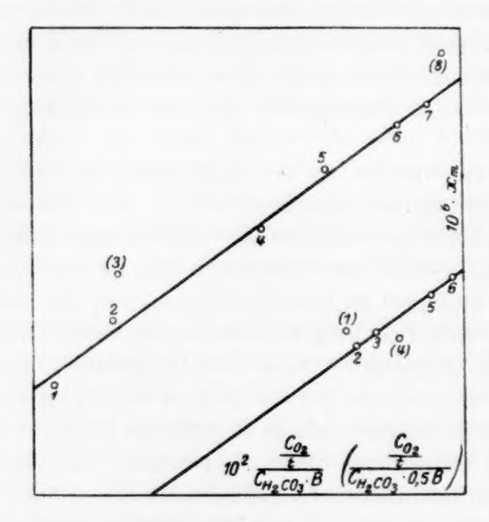


Fig. 1.

Bestimmen wir weiter aus der durch Umformung von (2) entstandenen Gleichung:

$$\frac{C_{O_2}}{2} = \frac{\frac{C_{O_2}}{K \cdot t}}{C_{H_2CO_3} \cdot B} + O \tag{2a}$$

auf graphischem Wege O, so lässt sich K dann leicht ermitteln. Die graphische Bestimmung von O ist aus Fig. 1 leicht zu ersehen. Die Figur enthält auch die Daten für eine zweite weiter unten zu behandelnde Versuchsreihe O. Warburgs. Die Resultate der Berechnung zeigt Tabelle 2.

Bei Betrachtung der Tabelle 2 fällt sofort die recht gute Übereinstimmung der K-Werte ins Auge, welche für die Richtigkeit der Gleichung (2) spricht. Wir können also sagen: Beim Assimilationsvorgang bestimmt bei allen durchgemessenen Kohlensäure-

Tabelle 2. B = Bel.-Stärke = 16, Reaktionstemperatur = 25°, $O = 0{\cdot}000152$.

Versuch Nr.	$\frac{C_{O_2}}{2}\cdot 10^6$ in Molen H_2CO_3/1 Liter	$C_{H_2CO_3}\cdot B\cdot 10^6$ B in willkürlichen Einheiten nach Warburg	$\frac{\frac{C_{O_2}}{t}}{C_{H_2CO_3}\cdot B}$	$10^6\cdot\left(O-\frac{C_{O_2}}{2}\right)$	K in molek. Konzentrations-Einheiten pro Min.
1	38·6	8·48	0·1521	113·4	1342
2	62·5	16·0	0·1300	89·5	1452
3	79·8	41·6	0·1279	77·2	(1800)
4	95·9	84·8	0·0754	56·1	1344
5	118·3	156·8	0·0502	33·7	1489
6	134·4	368·1	0·02432	17·6	1383
7	142·2	688·0	0·01376	9·8	1405
8	161·0	1456·0	0·00736	—	—

K-Mittelwert: 1403

konzentrationen ein und derselbe Teilvorgang die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses, bei dem ein Molekül Kohlensäure mit einem Molekül eines, durch Bestrahlung in reaktionsfähigen Zustand versetzten Bestandteiles der grünen Pflanzenzelle, oder ein in seiner Konzentration von ersterer abhängiges Zwischenprodukt, dessen Bildung proportional der aufgenommenen Energiemenge erfolgt, an einer Oberfläche unter Sauerstoffabspaltung reagiert. Leider gestatten die vorhandenen Daten nicht die Bestimmung der Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten, da weder die Konzentration des durch Licht aktivierten Stoffes, noch die Grösse der Oberfläche absolut berechnet oder auch nur geschätzt werden kann. Der für k eingesetzte Wert ist ebenfalls etwas zu gross, doch scheint die Unmöglichkeit der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten im Versuch 8 auf einen Versuchsfehler, der nur etwa 5 bis 7% betragen müsste, zurückzuführen zu sein. Wir finden also keinen Anhaltspunkt für einen Wechsel in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion mit steigender Kohlensäurekonzentration.

Eine Bestätigung des oben ausgesprochenen Satzes und eine Ausdehnung desselben in bezug auf den Reaktionsmechanismus bei verschiedenen Beleuchtungsstärken, gibt auch eine weitere Versuchsreihe O. Warburgs[1], bei welcher unter Gleichhaltung sämtlicher anderen Versuchsbedingungen, nur die Beleuchtungsstärke geändert wurde. Die Versuche wurden auf genau dieselbe Art und Weise ausgewertet wie bereits angegeben. Die Resultate der Rechnung zeigt Tabelle 3.

[1] Loc. cit. **100**, 256 ff.

O. Warburg hatte bei diesen Versuchen mit dünneren Zellsuspensionen gearbeitet und gibt an, dass nur etwa 10 bis 20% des eingestrahlten Lichtes auch tatsächlich absorbiert wurden. Da jedoch diese Bestimmung der Lichtabsorption unsicher ist und da ferner der Ausnutzungsfaktor der eingestrahlten Energie unter diesen Bedingungen ansteigt, damit aber auch die der gleichen Beleuchtungsstärke entsprechende Konzentration des einen Reaktionsteilnehmers wächst, ist die Beleuchtungsstärke mit einem grösseren als dem O. Warburgs Messungen der Lichtabsorption entsprechenden Faktor (0·15) in die Gleichung (2) bzw. (2a) einzusetzen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden daher in der Tabelle unter Zuhilfenahme der Faktoren 0·15, 0·30 und 0·50 gerechnet[1]).

Tabelle 3. $C_{H_2CO_3} = 0{\cdot}000091$ Mole im Liter, Reaktionstemperatur = 25°, $O = 0{\cdot}000083$.

Versuch Nr.	B in willk. Einh.	t in Minuten	$10^6 \frac{C_{O_2}}{t}$	$10^6 \frac{C_{O_2}}{t}$	$10^6 \frac{C_{O_2}}{2}$	$\frac{\frac{C_{O_2}}{t}}{C_{H_2CO_3} \cdot 0{\cdot}15\,B}$	$\frac{\frac{C_{O_2}}{t}}{C_{H_2CO_3} \cdot 0{\cdot}3\,B}$	$\frac{\frac{C_{O_2}}{t}}{C_{H_2CO_3} \cdot 0{\cdot}5\,B}$	$10^6 \cdot \left(O - \frac{C_{O_2}}{2}\right)$	K für: $0{\cdot}15\,B$	$0{\cdot}3\,B$	$0{\cdot}5\,B$
1	1·0	60	119·6	1·99	59·8	0·1460	0·0730	0·04380	23·2	(6290)	(3145)	(1888)
2	2·0	30	109·1	3·64	54·6	0·1332	0·0666	0·03996	28·4	4689	2345	1408
3	4·0	20	119·6	5·98	59·8	0·1095	0·0548	0·03286	23·2	4721	2361	1416
4	7·1	15	114·4	7·63	57·2	0·0799	0·0400	0·02398	25·8	(3091)	(1546)	(930)
5	16·0	15	146·3	9·76	73·2	0·0447	0·0224	0·01342	9·8	4561	2281	1370
6	45·0	15	149·5	10·64	79·6	0·0173	0·00865	0·00519	3·4	5090	2545	1528
									K-Mittelwerte:	4765	2383	1431

Wir sehen bei Betrachtung der Tabelle zunächst, dass O tatsächlich, wie es der Verwendung dünnerer Zellsuspensionen entspricht, kleiner wird und bemerken weiter, dass auch hier, zwei Versuche ausgenommen, eine recht gute Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten vorhanden ist. Letztere haben bei Anwendung des seiner Grösse nach durchaus berechtigten Faktors 0·5 sogar den gleichen Wert wie in den Versuchen der früheren Reihe.

Daraus folgt vorerst, dass sich der in seiner Konzentration allein von der Bestrahlungsintensität abhängige Stoff genau so wie die Kohlen-

[1]) Zum besseren Verständnis diene die Bemerkung, dass die Beleuchtungsstärke als solche nur deshalb in die Geschwindigkeitsgleichung eingesetzt wurde, weil sie unter Berücksichtigung der O. Warburgschen Versuchsanordnung als Mass für die absorbierte Energiemenge gelten kann und kein anderer Anhaltspunkt für Abschätzung und Vergleich der letzteren in den einzelnen Versuchen gegeben ist.

säure verhält und auch hier kein Anhaltspunkt für einen Wechsel in der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion vorhanden ist.

Um nun die im Gesamtmechanismus der photoenergetischen Kohlensäurereduktion aufeinander folgenden Teilreaktionen anschreiben zu können, wollen wir uns zunächst vor Augen halten, dass der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion unbedingt die Aktivierung des Chlorophylls — denn dieses kommt in erster Linie als zweiter Reaktionsteilnehmer in Betracht — vorausgehen muss. Nach O. Warburg werden im normalen Falle, d. i. wenn die Begleitfarbstoffe des Chlorophylls nicht mitabsorbieren, pro Mol umgesetzter Kohlensäure 4 Energiequanten verbraucht, die vom Chlorophyllmolekül aufgenommen werden müssen. Wir wollen diesen Vorgang durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$Chl + 4\,h\nu = [Chl]. \qquad (3)$$

Des weiteren wollen wir von R. Willstätters Annahme der primären Bildung von Formaldehydperoxyd $CH_2O(O_2)$ ausgehen und berücksichtigen, dass nach O. Warburg die an Oberflächen verlaufende Teilreaktion den gleichen Temperaturkoeffizienten und die gleiche Empfindlichkeit gegen Narkotika aufweist, wie die Wasserstoffsuperoxydspaltung durch dieselbe, dem Genannten als Versuchsobjekt dienende einzellige Grünalge Chlorella vulgaris. Der gemessenen Reaktion, der Formaldehydsuperoxydspaltung, muss daher noch die Bildung dieses Produktes vorausgehen, die wir durch die Beziehung

$$[Chl] + H_2CO_3 = Chl + H_2CO(O_2) \qquad (4)$$

uns beschrieben denken. Dieser Vorgang zerfällt noch in eine Reihe von Teilprozessen, die durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden können.

$$[Chl] + H_2CO_3 = [Chl\,.\,H_2CO_3] \quad \text{Chlorophyllkohlensäure-additionsverbindung} \qquad (4\text{a})$$

$$[Chl]\,.\,H_2CO_3] = [Chl\,.\,H_2\,.\,CO_2(OH)] \quad \text{Chlorophyllameisen-peroxyd} \qquad (4\text{b})$$

$$[Chl\,.\,H_2CO_2(OH)] = Chl + H_2CO(O_2) \qquad (4\text{c})$$

Diese Gleichungen, die R. Willstätters Schema nachgebildet sind, setzen voraus, dass nicht die ganze strahlende Energie auf einmal entsprechend Gleichung (3) aufgenommen wird, sondern vielmehr in drei Etappen wirksam wird. Eine solche Annahme aber verifiziert zum ersten Male im Einklang mit den Ergebnissen der reaktionskinetischen Forschung das Einsteinsche Äquivalentgesetz auch bei der Kohlensäureassimilation.

Zur näheren Begründung dieses Satzes sei zunächst darauf hingewiesen, dass bei voller Ausnützung der absorbierten Lichtenergie ein Mol Kohlensäure zur völligen Reduktion im Rot 2·6, im Gelb 2·3 und im Blau 1·7 Energiequanten benötigt. Man kann daher annehmen, dass 3 Quanten zum völligen Ablauf des Assimilationsprozesses absorbiert werden müssen. Es ergibt sich dann ein theoretischer Nutzeffekt, der im Rot 88 %, im Gelb 77 % und im Blau 54 % beträgt. Die von O. Warburg[1]) gefundenen praktischen Nutzeffekte sind 59, 54 und 34 %. Diese Differenz lässt sich einerseits dadurch erklären, dass nicht jedes aktivierte Chlorophyllmolekül während seiner kurzen Lebensdauer Gelegenheit hat, mit einem Kohlensäuremolekül zu reagieren. Andererseits wieder absorbieren, wie bereits erwähnt auch die anderen Blattfarbstoffe Lichtenergie, welche in beiden Fällen für unseren Prozess verloren geht.

Schliesslich kommt als eigentlich geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion die Sauerstoffabspaltung des Formaldehydperoxydes in Betracht, welche an Oberflächen verläuft und durch Eisen katalysiert wird[2]). Das Gesamtschema der Kohlensäureassimilation lässt sich daher durch folgende Gleichungen darstellen:

Gleichung			
$Chl + h\nu \rightleftarrows [Chl]$	Gleichgew.	Abhängig von der Bestrahlungsintensität	(a)
$[Chl] + H_2CO_3 \rightleftarrows [Chl \,.\, H_2CO_3]$	„		(b)
$[Chl \,.\, H_2CO_3] + h\nu \rightleftarrows [Chl \,.\, H \,.\, CO_2(OH)]$	„		(c)
$[Chl \,.\, HCO_2(OH)] + h\nu \rightleftarrows [Chl \,.\, H_2CO(O_2)]$	„		(d)
$[Chl \,.\, H_2CO(O_2)] = H_2CO(O_2) + Chl$	unmessbar rasch		(e)
$H_2CO(O_2) = H_2CO + O_2$	langsam an Oberflächen verlaufend durch *Fe* katalysiert		(f)
$6\,H_2CO = C_6H_{12}O_6$	freiwillig verlaufender Kondensationsprozess		(g)

Ziehen wir die Gleichungen (a) bis (e) zusammen, so ergibt sich:

$$Chl + H_2CO_3 + 3\,h\nu \rightleftarrows Chl + H_2CO(O_2) \qquad \text{(I)}$$

$$H_2CO(O_2) = H_2CO + O_2 \qquad \text{(II)}$$

$$6\,H_2CO = C_6H_{12}O_6\,. \qquad \text{(III)}$$

Aus den Gleichungen (I) bis (III) lässt sich die weiter oben formulierte Geschwindigkeitsgleichung leicht ableiten. Bezeichnen wir die

[1]) Loc. cit. Naturw. **13**, 987 ff.

[2]) Die Eisenkatalyse wurde bei der Formulierung der Geschwindigkeitsgleichung nicht berücksichtigt, weil angenommen werden kann, dass die katalysierte Reaktion rasch gegenüber dem nicht katalysierten Vorgang vor sich geht.

aufgenommene Energie, welche proportional der Beleuchtungsstärke ist mit B, so ist das Gleichgewicht (I) charakterisiert durch die Beziehung:

$$K = \frac{[H_2CO_3][B]}{[H_2CO(O_2)]}. \tag{5}$$

Die Geschwindigkeitsgleichung der Teilreaktion (II) ergibt sich zu:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = K'[H_2CO(O_2)] \,.\, (O - k[O_2]). \tag{6}$$

Setzen wir den Wert für $[H_2CO(O_2)]$ aus Gleichung (5) ein, so erhalten wir:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{K'}{K}[H_2CO_3] \,.\, B \,.\, (O - k[O_2]), \tag{7}$$

eine Beziehung, welche identisch ist mit Gleichung (1).

Eine weitere Überlegung[1]) zeigt ferner, dass die Kohlensäureassimilation auch bei niedrigen Beleuchtungsstärken der gleichen Geschwindigkeitsformel folgen muss. Die Einstellung der photochemischen Gleichgewichte erfolgt proportional der Beleuchtungsstärke und der Kohlensäurekonzentration, so dass selbst dann, wenn Reaktion (II) rasch gegen (I) verläuft die gleiche Beziehung (7) als Ausdruck für die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs resultiert. Man kann daher den Anteil mit dem beide Teilreaktionen an der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit beteiligt sind nur an dem Temperaturkoeffizienten des Assimilationsprozesses, der dementsprechend auch einige Besonderheiten zeigt, erkennen, denn während Reaktion (I) temperaturunabhängig ist, erscheint Reaktion (II) in besonderer Weise von der Temperatur beeinflusst. In welchem Umfange daher Reaktion (I) die Assimilationsgeschwindigkeit mit beeinflusst ist allein abhängig von der Beleuchtungsstärke und völlig unabhängig von der Kohlensäurekonzentration. Dies zeigt sich auch in der Unabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Letzteren.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Chlorophyllkonzentration jedoch nur insolange, als dieses im Überschuss vorhanden ist. Bei Chlorophyllmangel macht sich dieser in einem Schlechterwerden des Ausnützungsfaktors der eingestrahlten Energie sofort limitierend bemerkbar. R. Willstätters Arbeiten zeigen, dass in der Pflanze jedoch Einrichtungen bestehen, welche eine bessere Ausnützung der geringeren Chlorophyllmenge ermöglichen.

Das oben aufgestellte Reaktionsschema der Kohlensäureassimilation nimmt also als Primärprodukt dieses Vorgangs im Gegensatz zu

[1]) Der ausführliche Beweis wird an anderer Stelle gegeben werden.

R. Willstätter das Formaldehydperoxyd und nicht den Formaldehyd als solchen an, das in der gemessenen Reaktion langsam unter Sauerstoffabgabe zerfällt. Der genannte Forscher hat aus seinen Untersuchungen über den assimilatorischen Gaswechsel den Schluss gezogen, dass das erste losgelöst vom Chlorophyllmolekül auftretende Zwischenprodukt der photoenergetischen Kohlensäurereduktion ein einfaches Kohlenstoffhydrat sein müsse. Trotzdem aber steht das hier formulierte Schema nicht im Widerspruch mit den Ergebnissen der Untersuchungen R. Willstätters, da der Fortgang des Assimilationsprozesses nur an der Menge des freigesetzten Sauerstoffes gemessen werden kann und diese, auch bei einem nach dem obigen Schema erfolgenden Reaktionsverlauf, mit den stöchiometrischen Verhältnissen wie sie der Letztgenannte festgestellt hat, übereinstimmt.

Es liessen sich hier noch allerlei Ursachen für gelegentlich beobachtete Störungen im stöchiometrischen Verlauf der Assimilation näher besprechen, doch soll dies ausführlicher an anderer Stelle erfolgen. Es sei zum Schlusse hier noch ergänzend bemerkt, dass das aufgestellte Schema und die abgeleiteten Beziehungen keinen Aufschluss über die Form bzw. den Zustand geben können, in welchem die Kohlensäure selbst in Reaktion tritt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Geschwindigkeitsgleichung der Kohlensäureassimilation aufgestellt und an Versuchsresultaten O. Warburgs überprüft.

2. Es wurde nachgewiesen, dass, ausgenommen sehr niedrige Beleuchtungsstärken, stets ein und dieselbe Reaktion die Geschwindigkeit des Assimilationsprozesses bestimmt.

3. Es wurde ein Schema der photoenergetischen Kohlensäurereduktion aufgestellt und eingehend besprochen, dass dem photochemischen Äquivalentgesetz entspricht und die bis nun erhaltenen experimentellen Resultate erklärt bzw. begründet.

Leitfähigkeit und Zähigkeit von geschmolzenem Natrium- und Kaliumhydroxyd.

Von

Kurt Arndt und **Georg Ploetz.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 3. 26.)

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) haben wir bereits die Leitfähigkeit und Dichte von geschmolzenem Ätznatron angegeben. In Fortsetzung unserer Versuche haben wir nun für geschmolzenes Ätzkali und für Schmelzen, welche Kieselsäure oder Kalk enthielten, die gleichen Daten ermittelt. Weil aber die Leitfähigkeit wesentlich von der Zähigkeit (inneren Reibung) der Schmelze abhängt, so haben wir des weiteren auch sie für beide Stoffe bestimmt. Von anderer Seite sind bisher wegen der experimentellen Schwierigkeiten diese Eigenschaften der beiden Schmelzen noch nicht gemessen worden; nur die Dichten wurden von Meyer und Heck[2]) angenähert ermittelt.

Das käufliche Ätznatron und Ätzkali enthält stets Karbonat und Wasser. Das von uns vorzugsweise verwendete Ätznatron von Griesheim-Elektron hatte (neben 2·8% $NaCl$) 2·4 bis 2·6% H_2O und 1·2 bis 3·4% Na_2CO_3; unser Ätzkali enthielt bis 10% H_2O und nicht weniger als 4% K_2CO_3. Weil von ihnen aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure aufgenommen wird, wurden die Proben zum Wägen stets möglichst schnell in eine Flasche mit paraffiniertem Stopfen gebracht. Ein grösserer Wassergehalt ist auch bei den Versuchen lästig, weil die Schmelze über den Rand des Silbertiegels klettert und beim Einschmelzen der stürmisch entweichende Wasserdampf Schmelzteilchen an die Ofenwand spritzt. Wenn aber die Schmelze zuvor in einer Silberschale entwässert wurde, so nahm sie dabei viel Kohlensäure auf.

Aus den mit verschiedenem Gehalt an Karbonat und Chlorid[3])

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 237 (1924).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 21 (1922).

[3]) Bei 350° löst geschmolzenes Natriumhydroxyd bis 24% Karbonat, wenn man öfter umrührt, und bis 14% Chlorid. Geschmolzenes Kaliumhydroxyd hingegen löst bei 500° bis 19% Karbonat und bis 16% Chlorid.

erhaltenen Messungsergebnissen wurden die Werte für reines Hydroxyd extrapoliert.

Die geringsten Schwierigkeiten machte das Reinigen der Silbergefässe. Nach den Messungen wurde die Schmelze ausgegossen, der Rest durch Wasser und verdünnte Schwefelsäure entfernt. Ein Beschlag von Chlorsilber, der in Schmelzen von hohem Chloridgehalt entstand, liess sich leicht durch Ammoniak oder Cyankali lösen.

A. Leitfähigkeitsmessungen.

Als Stoff für das Leitfähigkeitsgefäss kam, da Porzellan und Platin durch geschmolzenes Ätzalkali bekanntlich stark angegriffen werden,

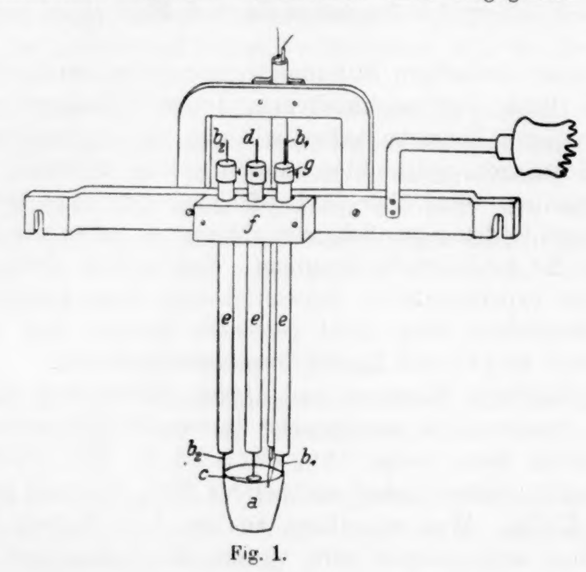


Fig. 1.

nur Gold und Silber in Frage. Reines Silber erwies sich unterhalb 600° als geeignet; vor dem Golde hat es ausser dem niedrigeren Preise die höhere Leitfähigkeit voraus. Das Gefäss[1]), welches gleichzeitig die eine Elektrode darstellt, besteht aus einem 36 mm hohen und oben 36 mm weiten Silbertiegel *a* (Fig. 1); an seinen zur Versteifung umgebördelten Rand sind zwei silberne Haltedrähte b_1 und b_2 von 1·5 mm Dicke und 200 mm Länge geschweisst, die auch den Strom zuführen. Innen hängt die andere Elektrode, eine Silberscheibe *c*, von 10 mm Durchmesser und 0·5 mm Dicke, an einem 1·5 mm dicken

[1]) Vgl. Jäger und Kapma, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **113**, 27 (1920); Arndt und Kalass, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 12 (1924).

und 210 mm langen Silberdraht *d*. Alle drei Drähte sind durch enge starkwandige Porzellanrohre *e* geführt, die bis nahe an den Tiegel reichen und oben an einer eisernen Schiene mit einer Schelle *f* unverrückbar befestigt sind. Um auch eine senkrechte Verschiebung zu verhindern, sind über die oberen Enden der Drähte kurze in der Achse durchbohrte Messingzylinder *g* geschoben und mit einer seitlichen Schraube festgeklemmt. Weil aber bei dieser Gefässform die Kapazität im Verhältnis zur Elektrodenfläche sehr klein ist, muss man, um ein leidliches Tonminimum zu bekommen, statt des üblichen Induktoriums eine Hochfrequenzmaschine verwenden[1]). Als Heizvorrichtung diente ein elektrischer Ofen mit Eisendrahtwicklung, die später durch Chromnickeldraht ersetzt wurde.

Die Temperatur der Schmelze wurde mit einem Silbernickel-Thermoelement gemessen. Die beiden 0·4 mm dicken Drähte mussten sehr sorgfältig zusammengeschmolzen werden, damit nicht durch Oxydation des Nickels ein bedeutender Übergangswiderstand an der Lötstelle auftrat. Zum Eichen dienten der Siedepunkt des Wassers und der Schmelzpunkt von Kaliumnitrat. Unser Element hatte eine um 0·13 Millivolt grössere Thermokraft als v. Hevesy und Wolff[2]) angeben, vermutlich weil unser von Heraeus bezogener Nickeldraht 0·5 % Mangan enthält. Reiner Nickeldraht stand uns nur mit einem Durchmesser von 0·2 mm zur Verfügung; er wurde von der Schmelze bald zerfressen.

Weil der Widerstand der Schmelze im Leitfähigkeitsgefäss klein ist (um 0·2 Ohm), mussten der Widerstand der Zuleitungen zum Gefäss und die entsprechende Berichtigung für die Vergleichswiderstände bis auf 0·001 Ohm bestimmt werden. Hierfür wurden die silbernen Haltedrähte der Elektroden durch einen dicken Messingzylinder kurz geschlossen. Es seien nun x der Widerstand der Zuleitungen zum Leitfähigkeitsgefäss, y die Berichtigung, welche wegen der Zuleitungen zum gestöpselten Vergleichswiderstand w hinzugezählt werden muss, ferner q der Quotient, welcher aus der Stellung des Gleitkontaktes auf dem Messdraht gefunden wird; dann muss sein:

$$x = (w_1 + y) \cdot q_1 = (w_2 + y) \cdot q_2.$$

Auf diese Weise ergab sich y zu 0·089 Ohm und x zu 0·031 Ohm. Weil die dicken Silberdrähte nur einen sehr geringen Widerstand

[1]) Für das Leihen dieser Maschine sagen wir Herrn Direktor Schwenn und Herrn Dr. Goehre von S. & H. herzlichen Dank.

[2]) Physik. Zeitschr. **11**, 413 (1910).

besitzen — aus ihren Abmessungen berechnete er sich zu 0·0023 Ohm bei Zimmertemperatur und zu 0·0039 bei 400° —, so braucht das Temperaturgefälle längs der Drähte nicht genauer bekannt zu sein; es genügte für unsere zwischen 320° und 500° liegenden Leitfähigkeitsmessungen x mit 0·034 Ohm einzusetzen.

Die Widerstandskapazität des benutzten Leitfähigkeitsgefässes ändert sich mit der Höhe der Flüssigkeit; sie wurde deshalb mit $^1/_{10}$ norm. Chlorkaliumlösung für verschiedene Höhen ermittelt. Die Entfernung zwischen Scheibenelektrode und Tiegelboden war stets 25·0 mm.

In Tabelle 1 bedeutet V das eingefüllte Flüssigkeitsvolumen, h die Höhe der Flüssigkeitssäule, W ihren Widerstand und C die Kapazität.

Tabelle 1.

V in cm³	h in mm	W in Ohm	C
20	26·8	31·8	0·367
21	27·9	26·4	0·304
22	29·0	23·3	0·269
23	30·0	21·5	0·248
24	31·0	20·1	0·232
25	32·0	19·0	0·219
26	33·0	18·0	0·208
27	34·0	17·2	0·198

Diese für Zimmertemperatur gefundene Kapazität musste auf die Messungstemperaturen mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten von Silber ($2·09 \cdot 10^{-5}$) umgerechnet werden nach der Formel:

$$C_t = C_{20} \cdot [1 + 3 \cdot 2·09 \cdot 10^{-5} \cdot (t - 20)].$$

So ergab sich z. B. für $h = 30$ mm bei 350° die Kapazität zu 0·253, bei 400° zu 0·254 und bei 500° zu 0·255.

Weil sich die Kapazität am wenigsten mit h ändert, wenn das Gefäss fast gefüllt ist, wurde es immer tunlichst hoch mit Schmelze beschickt. Indem aber die Schmelze allmählich über die Tiegelwand klettert, nimmt h während der Messungsreihe ab und muss deshalb für jede einzelne Messung besonders bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurde ein etwa 1 mm dicker versilberter Kupferdraht senkrecht in die Schmelze getaucht, so dass er den Tiegelboden berührte, und dann rasch herausgezogen. Soweit der Draht eingetaucht hatte, war er mit Schmelze bedeckt; zu der so gefundenen Höhe waren z. B. für 400° Messtemperatur noch 0·3 % hinzuzuzählen, weil der Draht bei 400° um 0·3 % länger ist als bei gewöhnlicher Temperatur.

Im übrigen wurde bei den Messungen in folgender Weise vorgegangen. Nachdem der Ofen etwa 360 bis 380° erreicht hatte, wurde das feste Ätznatron in das Leitfähigkeitsgefäss gegeben und entsprechend dem Schmelzen ein bis zweimal nachgefüllt, was etwa $^1/_2$ Stunde erforderte. Sobald nun die Temperatur konstant geworden war, begannen die Messungen. In jeder Reihe wurde die Temperatur stufenweise bis auf z. B. 460° gesteigert, dann ebenso bis fast zum Schmelzpunkte gesenkt und schliesslich nochmals erhöht. Als Beispiel ist Tabelle 2 gegeben, in welcher t die Temperatur der Schmelze (Natriumhydroxyd mit 1·6 % Karbonat), h die Höhe der Schmelze, C die zugehörige Kapazität, w den berichtigten Widerstand und $\varkappa$ die daraus berechnete spezifische Leitfähigkeit bedeutet.

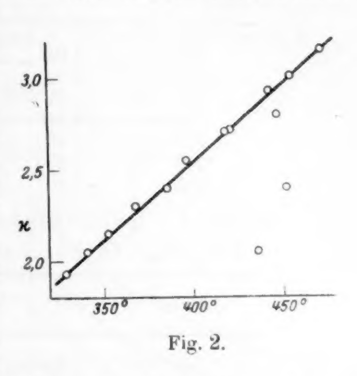


Fig. 2.

Tabelle 2.

t in Grad	h in mm	C	W in Ohm	$\varkappa$
438	31·8	0·229	0·112	(2·05)
453	31·9	0·227	0·095	(2·40)
448	31·9	0·227	0·081	(2·80)
456	31·9	0·227	0·076	3·01
473	32·1	0·225	0·072	3·16
422	31·5	0·231	0·085	2·72
397	31·2	0·236	0·093	2·55
368	30·9	0·239	0·104	2·30
341	30·2	0·250	0·122	2·05
329	29·6	0·263	0·131	1·93
353	30·0	0·253	0·118	2·15
386	30·2	0·251	0·105	2·40
419	30·5	0·246	0·091	2·71
444	30·7	0·244	0·083	2·93

Die ersten Werte von $\varkappa$ sind eingeklammert, weil die Schmelze noch Wasser enthielt. Zu Tabelle 2 gehört die Fig. 2.

In der gleichen Weise wurde die Leitfähigkeit bei anderen Karbonatgehalten ermittelt[1]. So ergaben sich Tabelle 3 und Fig. 3. Veränderung des Chloridgehaltes lieferte die Werte der Tabelle 4 und Fig. 4.

Es handelte sich nun darum, aus den gewonnenen Werten die Leitfähigkeit von reinem Natriumhydroxyd abzuleiten. Wir verfuhren

[1] Weil die Schmelze, solange sie noch Wasser enthält, aus der Luft Kohlensäure aufnimmt, wurde ihr Karbonatgehalt an entnommenen Proben bestimmt.

Tabelle 3. Leitfähigkeit von Natriumhydroxyd mit 2·8 % $NaCl$ bei verschiedenem Karbonatgehalt.

% Na_2CO_3	320°	350°	400°	450°
1·6	1·84	2·08	2·51	2·93
4·2	1·64	1·88	2·27	2·66
4·8	1·61	1·83	2·20	2·57
9·0	1·84	1·69	2·05	2·41
9·7	1·46	1·68	2·04	2·39
12·2	1·37	1·58	1·92	2·28
23·5	1·20	1·39	1·72	2·05

Tabelle 4. Leitfähigkeit von Natriumhydroxyd mit 4·3 % Na_2CO_3 bei verschiedenem Chloridgehalt.

% $NaCl$	320°	350°	400°	450°
0·0	1·81	2·05	2·44	2·83
2·7	1·62	1·86	2·24	2·60
5·4	1·50	1·70	2·05	2·39
8·4	1·39	1·57	1·88	2·19
13·6	1·28	1·45	1·76	2·05

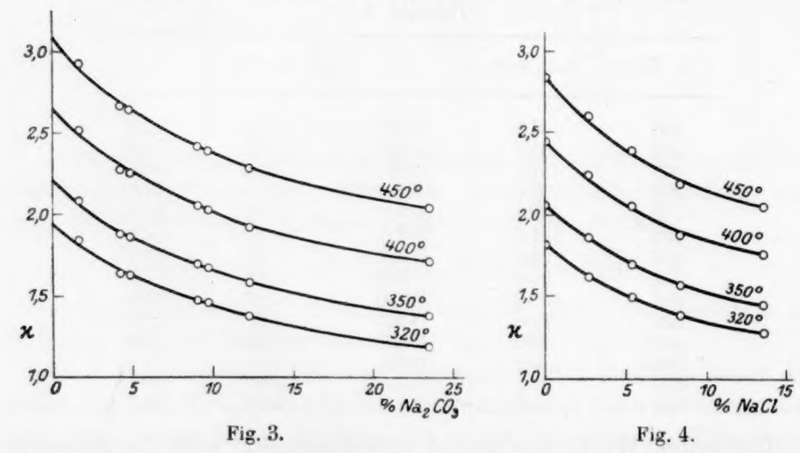


Fig. 3. Fig. 4.

folgendermassen: Für 320° z. B. beträgt nach Tabelle 4 die Leitfähigkeit von chloridfreiem Ätznatron mit 4·3 % Karbonat 1·81; aus Fig. 3 entnehmen wir, dass durch 4·3 % Na_2CO_3 die Leitfähigkeit um 0·30 vermindert wird; zählt man 0·30 zu 1·81 hinzu, so erhält man als Leitfähigkeit von reinem Hydroxyd 2·11. Andererseits kann man aus Fig. 3 die Leitfähigkeit von karbonatfreiem Ätznatron mit 2·8 % Chlorid zu 1·94 extrapolieren und aus Tabelle 4 entnehmen, dass diese 2·8 % Chlorid die Leitfähigkeit um 0·19 herabdrücken; hieraus folgt für

reines Natriumhydroxyd bei 320° 2·13. Wir nehmen aus beiden Werten 2·11 und 2·13 das Mittel. Auf diese Weise ergaben sich die in Tabelle 5 mitgeteilten Werte.

Tabelle 5. Leitfähigkeit von reinem Natriumhydroxyd.

320°	350°	400°	450°
2·12	2·38	2·82	3·27

Fig. 5.

Fig. 6.

Die Leitfähigkeit steigt in dem obigen Temperaturbereich geradlinig mit der Temperatur an und lässt sich durch die Gleichung darstellen[1])

$$\varkappa_t = 2{\cdot}82 \cdot [1 + 3{\cdot}19 \cdot 10^{-3} \cdot (t - 400)].$$

Für Kaliumhydroxyd ergaben sich die Werte der Tabellen 6 und 7, dazu Fig. 5 und 6.

Tabelle 6. Leitfähigkeit von chloridfreiem Kaliumhydroxyd bei verschiedenem Karbonatgehalt.

% K_2CO_3	400°	450°	500°	550°	600°
5·00	2·28	2·57	2·86	3·15	3·44
5·95	2·17	2·46	2·75	3·04	3·33
9·36	2·07	2·35	2·64	2·93	3·22
18·59	1·90	2·19	2·48	2·77	3·06

[1]) Der Einfluss des Karbonatgehaltes lässt sich von etwa 3% aufwärts durch eine logarithmische Gleichung darstellen, aber wir verzichten darauf, sie mitzuteilen, weil sie zur Extrapolation nicht gebraucht werden konnte.

Tabelle 7. Leitfähigkeit von Kaliumhydroxyd mit 4·0% Karbonat bei verschiedenem Chloridgehalt.

% KCl	400°	450°	500°	550°	600°
0	2·31	2·58	2·86	3·14	3·43
1·63	2·17	2·44	2·71	2·98	3·25
5·15	1·85	2·12	2·40	2·67	2·95
10·5	1·68	1·94	2·19	2·45	2·72
15·5	1·53	1·78	2·03	2·29	2·54

Für reines Kaliumhydroxyd lieferte die Berechnung die Werte der Tabelle 8.

Tabelle 8. Leitfähigkeit von reinem Kaliumhydroxyd.

400°	450°	500°	550°	600°
2·52	2·81	3·10	3·40	3·69

Sie lassen sich durch die Gleichung darstellen

$$\varkappa_t = 2{\cdot}52 \cdot [1 + 2{\cdot}3 \cdot 10^{-3} \cdot (t - 400)].$$

Für den Schmelzpunkt 364° ergibt sich $\varkappa = 2{\cdot}31$, während für Natriumhydroxyd bei seinem Schmelzpunkt 218° aus Tabelle 5 $\varkappa = 2{\cdot}10$ folgt.

Nachdem von Arndt und seinen Mitarbeitern[1]) für andere Schmelzen der Einfluss bestimmt war, welchen gelöste Oxyde auf die Leitfähigkeit ausüben, schien es uns wertvoll, ihn auch für unsere Schmelzen zu ermitteln. Während MgO, Al_2O_3 und Fe_2O_3 von ihnen nicht merklich gelöst werden, lösen sich in Ätznatron bei 500° 2·5% CaO und in Ätzkali über 10% CaO[2]). SiO_2 wird reichlich gelöst; bei 500° kann die Natronschmelze bis 14% Na_2SiO_3 und die Kalischmelze bis 19% K_2SiO_3 aufnehmen.

Tabelle 9 gibt die Ergebnisse dieser Messungen und zugleich den Einfluss des Karbonat- und Chloridgehaltes von 5 zu 5% für Natriumhydroxyd.

Unterhalb etwa 450° schied sich festes Silikat und CaO ab; deshalb wurden diese Messungen nicht bis an diese Grenze ausgedehnt.

Tabelle 10 gibt die entsprechenden Werte für die Kalischmelzen.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 784 (1909); **18**, 994 (1912); **29**, 323 (1923); **30**, 12 (1924).

[2]) Eine Ätzkalischmelze, welche 9·8% CaO enthielt, griff das Silbergefäss stark an; nach 2½ Stunden enthielt sie 0·15% Ag, zum Teil als Metallflitter.

Tabelle 9. Natriumhydroxyd.

Beimengung	Karbonat in %	350°	400°	450°	500°	550°	600°
—	5	1·85	2·25	2·63	—	—	—
—	10	1·64	1·99	2·36	—	—	—
—	15	1·51	1·85	2·21	—	—	—
—	20	1·42	1·76	2·10	—	—	—
NaCl 5%	4·3	1·72	2·06	2·40	—	—	—
10%	4·3	1·53	1·85	2·15	—	—	—
Na_2SiO_3 5%	4·4	—	—	—	2·84	3·20	3·54
10%	4·4	—	—	—	2·58	2·90	3·21
CaO 2·2%	4·4	—	—	—	2·96	3·25	3·54

Tabelle 10. Kaliumhydroxyd.

Beimengung	Karbonat in %	400°	450°	500°	550°	600°
—	5	2·24	2·53	2·81	3·09	3·39
—	10	2·05	2·34	2·62	2·91	3·20
—	15	1·96	2·24	2·52	2·81	3·10
KCl 5%	4·0	1·88	2·16	2·43	2·69	2·96
10%	4·0	1·67	1·93	2·18	2·44	2·71
15%	4·0	1·51	1·76	2·01	2·27	2·52
K_2SiO_3 5%	4·0	—	—	2·66	2·94	3·19
10%	4·0	—	—	2·49	2·74	2·97
15%	4·0	—	—	2·32	2·55	2·77
CaO 5%	4·0	1·97	2·18	2·39	2·60	2·83
10%	4·0	1·69	1·88	2·07	2·26	2·45

B. Dichtemessungen.

Um aus der spezifischen die Äquivalentleitfähigkeit zu berechnen, muss man die Dichte der Schmelze kennen. Weil auch diese für Natrium- und Kaliumhydroxyd noch nicht festgelegt ist, haben wir sie in der üblichen Weise mit einem Senkkörper bestimmt. Der eiförmige Senkkörper aus Feinsilber hatte bei 20° einen Rauminhalt von 0·5836 cm³. Er hing mit einem dünnen Silberdraht an einer Westphalschen Wage, die oberhalb des Ofens auf einem an den Ofenträger angeschraubten Tischchen stand[1]. Um zur Dichte des reinen Hydroxyds zu gelangen, mussten wir erst wie bei der Leitfähigkeit Schmelzen von

[1] Siehe Arndt, Handbuch der physikalisch-chemischen Technik, 2. Aufl., S. 234.

verschiedenem Gehalt an Karbonat und Chlorid messen. Tabelle 11, 12 und 13 geben die gewonnenen Werte[1]).

Tabelle 11. Dichte von Ätznatron.

Chlorid in %	Karbonat in %	320°	350°	400°	450°
—	5·35	1·806	1·791	1·766	1·741
—	9·04	1·817	1·802	1·778	1·754
—	17·04	1·849	1·834	1·809	1·785
—	21·5	1·865	1·849	1·824	1·799
2·8	4·2	1·802	1·787	1·762	1·737
7·3	4·2	1·800	1·785	1·759	1·733
13·8	4·2	1·806	1·790	1 763	1·737

Tabelle 12. Dichte von Ätzkali.

Chlorid in %	Karbonat in %	400°	450°	500°	550°
—	4·2	1·733	1·710	1·688	1·664
—	6·7	1·750	1·727	1·705	1·682
—	10·4	1·759	1·737	1·715	1·693
—	18·9	1·800	1·775	1·751	1·727
4·86	4·0	1·736	1·713	1·690	1·667
11·3	4·0	1·739	1·716	1·693	1·671

Tabelle 13 enthält die auf dieser Grundlage errechneten Dichten, Äquivalentkonzentrationen und Äquivalentleitfähigkeiten von reinem Natrium- und Kaliumhydroxyd.

Tabelle 13.

		320°	350°	400°	450°	500°	550°	600°
NaOH	d	1·786	1·771	1·746	1·722	—	—	—
	c	44·65	44·25	43·65	43·05	—	—	—
	Λ	47·4	53·8	64·6	76·0	—	—	—
KOH	d	—	—	1·717	1·695	1·673	1·651	1·629
	c	—	—	30·6	30·2	29·8	29·4	29·0
	Λ	—	—	82·4	93·0	104·0	115·6	127·2

Die Dichte nimmt geradlinig mit der Temperatur ab und lässt sich durch die Gleichungen darstellen

[1]) Die Dichten, welche Meyer und Heck [Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 21 (1922)] gelegentlich ihrer Untersuchung über die Molekularrefraktion geschmolzener Salze aus dem beim Erstarren gebildeten Lunker (Einzugskegel) errechneten, sind zu hoch.

$$NaOH: d_t = 1{\cdot}746 \cdot [1 - 2{\cdot}74 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 400)],$$
$$KOH: d_t = 1{\cdot}717 \cdot [1 - 2{\cdot}56 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 400)].$$

Der Ausdehnungskoeffizient des geschmolzenen Natrium- und Kaliumhydroxyds ist auffallend klein[1].

Tabelle 14 und 15 geben die Dichten bei verschiedenen Beimengungen.

Tabelle 14. Dichte von Ätznatron.

Beimengung	Karbonat in %	350°	400°	450°	500°	550°	600°
—	5	1·790	1·763	1·739	—	—	—
—	10	1·806	1·781	1·757	—	—	—
—	15	1·824	1·799	1·774	—	—	—
—	20	1·843	1·817	1·792	—	—	—
$NaCl$ 5%	4·2	1·786	1·760	1·734	—	—	—
10%	4·2	1·788	1·762	1·736	—	—	—
Na_2SiO_3 5%	4·3	—	—	—	1·735	1·708	1·680
10%	4·3	—	—	—	1·765	1·738	1·709
CaO 2·2%	5·3	—	—	—	1·720	1·695	1·670

Tabelle 15. Dichte von Ätzkali.

Beimengung	Karbonat in %	400°	450°	500°	550°	600°
—	5	1·738	1·716	1·693	1·671	1·649
—	10	1·760	1·737	1·714	1·691	1·668
—	15	1·783	1·758	1·735	1·711	1·687
KCl 5%	4·0	1·735	1·712	1·689	1·667	1·644
10%	4·0	1·738	1·715	1·692	1·670	1·647
K_2SiO_3 5%	4·3	—	—	1·720	1·697	1·673
10%	4·3	—	—	1·750	1·727	1·702
CaO 5%	4·6	1·761	1·739	1·715	1·693	1·670
8·3%	4·6	1·777	1·755	1·732	1·710	1·687

C. Zähigkeitsmessungen.

Um die Zähigkeit (innere Reibung) des geschmolzenen Natrium- und Kaliumhydroxydes zu ermitteln, bedienten wir uns des Kapillardurchflussverfahrens. Wir liessen uns von W. C. Heraeus einen silbernen Hohlzylinder *A* (Fig. 7) aus Feinsilber herstellen, der unten in eine 30 mm lange, 0·6 mm weite Kapillare ausläuft[2]. Die angeschweissten

[1] Vgl. Klemm, Zeitschr. f. angew. Chemie **38**, 802 (1925).

[2] Die Beschaffung dieser Apparatur wurde uns durch eine Spende der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt ermöglicht, der wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank abstatten

Silberdrähte B_1 und B_2 sind mit einer Muffe C an das Porzellanrohr D geklemmt, welches seinerseits von der Eisenschiene E getragen wird. Als Marken dienen zwei Silberdrähte k_1 und k_2, welche durch Porzellankapillaren versteift in dem Rohr D hochgeführt und oben auf einem die Schiene krönenden Bügel (durch Fiberplatten isoliert) festgeschraubt sind. Unten taucht die Kapillare in einen Silbertiegel von 65 mm Höhe, der mit der Schmelze beschickt ist und inmitten des elektrischen Ofens steht. Tiegel, Kapillare und Zylinder sind dickwandig. Durch die ganze Anordnung ist jeder zufälligen Verbiegung oder Verschiebung vorgebeugt.

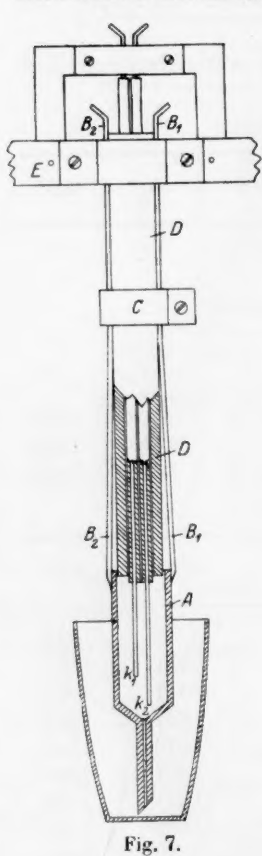


Fig. 7.

Nachdem der Tiegel 53 mm hoch mit Schmelze gefüllt und Temperaturgleichgewicht erreicht ist, senkt man die Kapillare, bis ihr schräg abgeschnittenes Ende fast auf den Boden aufstösst. Dann steigt die Schmelze durch die Kapillare in den Zylinder, schliesst, sobald sie k_2 erreicht, einen Stromkreis und, sobald sie 1 cm höher k_1 erreicht, einen zweiten Stromkreis. Indem man durch Heben des Zylinders ihn wieder entleert und dann die Trageschiene wieder bis auf die festen Anschläge senkt, kann man die Messung beliebig oft wiederholen. Aus dem Höhenunterschied der Flüssigkeit im Tiegel und im Zylinder, der Dichte der Schmelze und der Zeit, in welcher die Flüssigkeit die beiden Marken durchwandert, ergibt sich die innere Reibung η, nachdem man mit einer Flüssigkeit von bekannter Zähigkeit die Anordnung geeicht hat. Als Eichflüssigkeit benutzten wir geschmolzenes Kaliumnitrat, für dessen Zähigkeit Goodwin und Mailey[1]) folgende Werte fanden (Tabelle 16).

Tabelle 16. Innere Reibung von Kaliumnitrat.

t	350°	400°	450°	500°
η	0·0271	0·0204	0·0164	0·0137

[1]) Physical Review **25**, 459 (1907); **26**, 28 (1908); siehe auch Arndt, Handbuch, S. 558; Lorenz und Kalmus, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 244 (1908), fanden bei 350° η = 0·0272 und bei 400° 0·0214.

Die Eichung ergab für die Apparatkonstante bei 350° den Wert 1·54, bei 550° $1{\cdot}67 \cdot 10^{-4}$. Tabelle 17 gibt eine Messung als Beispiel.

Tabelle 17.

t in Grad	$k \cdot 10^4$	d	h_1	h_2	$h_1 - h_2$ in mm	Z in Sek.	η
422	1·58	1·750	59·9	43·6	16·3	52·2	0·0236

Hierin ist k die Apparatkonstante für die Messungstemperatur, d die Dichte, h_1 die mittlere Höhe der Schmelze im Tiegel, h_2 ihre Höhe mitten zwischen den Kontakten, Z die Zeit, in welcher die Schmelze vom unteren zum oberen Kontakt stieg, und η die aus diesen Zahlen berechnete innere Reibung in absolutem Masse.

Man könnte durch Verlängern und durch Verengern der Kapillare die Messgenauigkeit steigern, hätte dann aber Schwierigkeiten mit der Reinigung der Kapillare und der Temperaturgleichheit auf eine grössere Strecke. In unserem Ofen bestand auf 20 mm Höhenunterschied in der Schmelze ein Temperaturgefälle von 2°. Da die Durchflusszeiten bei unseren Schmelzen zwischen 30 und 90 Sekunden lagen und mit der Stoppuhr 0·2 Sekunden gemessen wurden, so betrug die Messgenauigkeit im ungünstigsten Falle mehr als 1%, was der Genauigkeit entspricht, mit welcher die anderen in Frage kommenden Faktoren, im besonderen der Höhenunterschied, gemessen wurden.

Man könnte daran denken, auch beim Fallen der Schmelze die Zeit zu messen, in der die Oberfläche der Schmelze die beiden Marken durchwandert; aber der Ausschlag des in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometers ging dann nur langsam zurück, so dass die beiden Zeitpunkte nicht genau zu bestimmen waren.

Auf jene Weise wurden für Ätznatron- und Ätzkalischmelzen von verschiedener Zusammensetzung die in Tabelle 18 und 19 angegebenen Zähigkeiten ermittelt. Die Kalischmelze mit 7% CaO griff die Kapillare

Tabelle 18. Zähigkeit von Ätznatronschmelzen.

Beimengung	Karbonat in %	350°	400°	450°	500°	550°
—	4·7	0·0406	0·0280	0·0221	0·0181	0·0149
—	18·6	0·0388	0·0278	0·0216	0·0174	0·0140
$NaCl$ 2·8%	4·2	0·0391	0·0274	0·0211	0·0176	0·0154
10·8%	4·0	0·0403	0·0270	0·0204	0·0176	—
Na_2SiO_3 12·8%	4·0	—	—	0·0216	0·0173	0·0146
CaO 1·9%	4·0	—	—	0·0216	0·0172	0·0150

Tabelle 19. Zähigkeit von Ätzkalischmelzen.

Beimengung	Karbonat in %	400°	450°	500°	550°	600°
—	4·8	0·0226	0·0156	0·0124	0·0103	0·0083
—	15·2	0·0222	0·0166	0·0128	0·0101	0·0082
KCl 11·2%	4·8	0·0223	0·0160	0·0126	0·0104	0·0084
K_2SiO_3 3·0%	4·8	—	0·0162	0·0126	0·0103	0·0085
CaO 7·4%	4·8	0·0227	0·0163	0·0126	0·0099	0·0081

so stark an, dass sie um 1·4% weiter wurde. Nach jeder Messungsreihe mit Ätzkalischmelzen wurde die Kapillare neu geeicht. Natronschmelzen griffen bis 550° das Silber nicht so erheblich an.

Wie die obigen Zusammenstellungen zeigen, wird die Zähigkeit der Ätznatron- und der Ätzkalischmelze durch die angegebenen Zusätze sehr wenig geändert. Aus der Gesamtheit der Messungen wurden daher für reines Natrium- und Kaliumhydroxyd folgende Werte entnommen (Tabelle 20).

Tabelle 20. Zähigkeit.

	350°	400°	450°	500°	550°	600°
$NaOH$	0·040	0·028	0·022	0·018	0·015	—
KOH	—	0·023	0·017	0·013	0·010	0·008

Mit steigender Temperatur fällt die Zähigkeit erst rasch, dann langsamer. In dem angegebenen Bereich ist die Zähigkeit des geschmolzenen Kaliumhydroxyds immer um fünf Einheiten der dritten Stelle kleiner als die des Natriumhydroxyds.

Bildet man den Quotienten $\frac{1}{\eta}$, so erhält man die „Fluidität" der Schmelzen. Tabelle 21 gibt diese Werte.

Tabelle 21. Fluidität.

	350°	400°	450°	500°	550°	600°
$NaOH$	25	36	46	56	67	—
KOH	—	44	59	77	100	125

Die Fluidität des Natriumhydroxyds steigt geradlinig mit der Temperatur[1]), die Kurve des Kaliumhydroxyds krümmt sich dagegen stark und würde sich nach rückwärts verlängert der des Natriumhydroxyds asymptotisch nähern.

[1]) Auch die Fluiditäten von $NaNO_3$ und KNO_3 steigen zwischen 350° und 500° geradlinig an.

Auswertung der Ergebnisse.

Im allgemeinen ist die spezifische Leitfähigkeit der geschmolzenen Natriumsalze bei gleicher Temperatur etwa $1^1/_2$ mal so gross wie die der entsprechenden Kaliumsalze[1]. Eine Ausnahme bilden die Fluoride[2]. Ein Vergleich unserer in Tabelle 5 und 8 gegebenen Werte für Natrium- und Kaliumhydroxyd zeigt, dass auch die Hydroxyde sich jener allgemeinen Regel nicht fügen. In Tabelle 22 sind für alle Salzpaare, deren Leitfähigkeit gemessen wurde, die Werte der spezifischen Leitfähigkeit und der Quotient q, das Verhältnis zwischen Leitfähigkeit des Natriumsalzes und Leitfähigkeit des Kaliumsalzes, angegeben.

Tabelle 22. Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit von Na- und K-Schmelzen.

Verbindung	Temperatur in Grad	Na	K	$Na:K$ q
Chlorid	900	3·66	2·40	1·52
Bromid	850	3·23	1·85	1·74
Jodid	800	2·70	1·64	1·64
Fluorid	1100	3·15	2·79	1·13
Karbonat	900	3·10	1·95	1·59
Sulfat	1000	2·77	1·84	1·68
Nitrat	400	1·38	0·83	1·57
Hydroxyd	400	2·82	2·52	1·12

Während bei den anderen Schmelzen der Quotient q im Mittel 1·6 beträgt, ist er in auffälligem Gegensatz hierzu bei den Fluoriden und den Hydroxyden nur 1·1. Diese Anionen F und OH nehmen auch in bezug auf ihr Gewicht ($F = 19$, $OH = 17$) eine Sonderstellung gegenüber den anderen weit schwereren Anionen ein.

Freilich haben die in Tabelle 22 gegebenen q-Werte nur eine beschränkte Bedeutung, weil sich die Leitfähigkeit bei den verglichenen Schmelzen mit der Temperatur in verschiedenem Grade ändert; z. B. erhält man bei den Hydroxyden, wenn man 450° als Vergleichstemperatur wählt, für q den etwas höheren Wert 1·16. Es genüge daher, auf jene Beziehungen aufmerksam gemacht zu haben.

Dass die geschmolzenen Kaliumverbindungen schlechter leiten als die entsprechenden Natriumverbindungen, lässt sich zum Teil dadurch erklären, dass die Äquivalentkonzentration jener kleiner ist. Es lohnt sich deshalb, die Äquivalentleitfähigkeiten zu vergleichen, bei denen

[1] Arndt und Gessler, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 341 (1906); **14**, 664 (1908).
[2] Arndt und Kalass, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 12 (1924).

dieser Einfluss rechnerisch ausgeschaltet ist. Tabelle 23 gibt für einige Paare die Dichte d, die Äquivalentkonzentration C, die Äquivalentleitfähigkeit Λ und den Quotienten q.

Tabelle 23. Vergleich der Äquivalentleitfähigkeit von Na- und K-Schmelzen.

Verbindung	Temperatur in Grad	Dichte		Äquivalentkonzentration		Äquivalentleitfähigkeit		q
		Na	K	Na	K	Na	K	
Chlorid	900	1·486	1·450	25·6	19·5	144	123	1·14
Bromid	850	2·253	2·031	21·9	17·1	148	108	1·34
Jodid	800	2·592	2·329	17·3	14·0	156	117	1·33
Fluorid	1000	1·942	1·811	46·2	31·2	68	89	0·76
Karbonat	900	1·945	1·900	36·8	27·6	84	71	1·18
Sulfat	1100	1·964	1·872	27·7	21·5	100	86	1·17
Nitrat	400	1·847	1·822	21·8	18·0	63	46	1·37
Hydroxyd	400	1·742	1·717	43·6	30·6	65	82	0·79

Auch hier heben sich die Fluoride und Hydroxyde heraus; bei ihnen ist q auffällig klein und zwar rund 0·8, während bei allen anderen Paaren die Äquivalentleitfähigkeit der Natriumverbindung grösser ist als die der Kaliumverbindung. Jene Schmelzen fallen ebenfalls durch ihre besonders hohe Äquivalentkonzentration auf.

Drittens ist der Einfluss der Zähigkeit zu berücksichtigen. Leider ist sie nur für wenige Schmelzen bekannt. Für die Chloride und Bromide hat sie Fawsitt[1]) nach dem Verfahren der schwingenden Scheibe[2]) gemessen. Tabelle 24 gibt nochmals die Werte von Λ, dann die Zähigkeiten η, die Produkte $\Lambda \cdot \eta$ und schliesslich unter q das Verhältnis dieser Produkte.

Tabelle 24. Äquivalentfähigkeit und Zähigkeit von Na- und K-Schmelzen.

Verbindung	Temperatur in Grad	Äquivalentleitfähigkeit		Zähigkeit		$\Lambda \cdot \eta$		q
		Na	K	Na	K	Na	K	
Chlorid	900	144	122	0·0100	0·0104	1·44	1·29	1·12
Bromid	850	148	108	0·0113	0·0106	1·67	1·14	1·46
Nitrat	400	63	46	0·0184	0·0203	1·14	0·92	1·24
Hydroxyd	400	65	82	0·028	0·023	1·82	1·88	0·97

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 1299 (1908).

[2]) Arndt, Phys. Chem. Technik, 2. Aufl., S. 561.

Das Produkt $\Lambda \cdot \eta$ ist für die Hydroxyde am grössten und gleichzeitig q am kleinsten, nämlich rund 1. Zieht man also die Zähigkeit in Betracht, so gilt für geschmolzenes Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd bei 400° die Waldensche Regel, nämlich dass das Produkt aus Äquivalentleitfähigkeit und Zähigkeit konstant ist.

Vergleichen wir schliesslich die Leitfähigkeit der Schmelzen mit der Grenzleitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen! Wir wollen mit Hilfe der Waldenschen Regel die Äquivalentleitfähigkeit der Schmelze auf die Zähigkeit des Wassers bei 18° $\eta = 0.016$ umrechnen und in Tabelle 25 darunter den für 18° geltenden Wert von Λ_∞ der wässerigen Lösung setzen.

Tabelle 25.

Vergleich zwischen Schmelze und wässeriger Lösung.

	Chlorid		Bromid		Nitrat		Hydroxyd	
	Na	*K*	*Na*	*K*	*Na*	*K*	*Na*	*K*
$\Lambda_{\text{Schmelze}}$	106	124	158	108	109	88	171	178
Λ_∞	109	130	111	132	105	126	218	239

Der Vergleich zeigt, dass die untereinander stehenden Werte von derselben Grössenordnung sind. Dies steht im Einklang mit der Annahme, dass die geschmolzenen starken Elektrolyte vollkommen dissoziiert sind[1]. Ebenso aber, wie heute ihre Dissoziation in wässeriger Lösung unter anderem Gesichtspunkte betrachtet und ihre Leitfähigkeit anders aufgefasst wird, als es Arrhenius tat, so wird auch bei der ausserordentlichen Ionenkonzentration in der Schmelze die elektrostatische Wirkung, welche die Ionenladungen auf die im Potentialgefälle wandernden Ionen ausüben, eine wesentliche Rolle spielen[2]. Vor weiteren theoretischen Erwägungen wird man jedoch wohl erst durch Messungen eine grössere Zahl von geeigneten Daten beschaffen müssen.

[1] K. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 812 (1907) und besonders R. Lorenz, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 63 (1912).

[2] Vergleiche auch R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922, S. 265 ff. und Eucken, Grundriss der physikalischen Chemie, 2. Auflage, Leipzig 1924, S. 228.

Die Arten der chemischen Bindung.

Von

Hermann Lux.

(Eingegangen am 9. 3. 26.)

1. Bei der chemischen Bindung unterscheidet man polare und nicht polare oder Elektronen-Bindung. Beide Arten können durch eine Reihe von Übergängen miteinander verbunden sein und werden von *Sommerfeld* auf folgende Weise definiert[1]: „Streng polar ist eine Verbindung, in der die Valenzelektronen ganz übergegangen sind und nur elektrostatische Anziehung erfolgt. In Strenge nicht polar wäre eine Verbindung, wenn die bindenden Elektronen beiden Bestandteilen gemeinsam sind, sei es, dass sie abwechselnd sich im einen oder anderen befinden, oder dass sie beide umkreisen.“ Durch die gegebene Definition ist nun aber keineswegs garantiert, dass eine nicht polare oder Elektronenbindung wirklich auch nicht polar ist. Elektronen, die zwei Atomen gemeinsam sind, können sowohl alle nur aus einem Atom, als auch aus beiden Atomen zugleich stammen. Hieraus ergibt sich sofort die Notwendigkeit, bei einer Elektronenbindung zwischen polarer und nicht polarer Bindung scharf zu unterscheiden. Die Bedeutung der rein polaren Bindung ist durch die bekannten Untersuchungen von *Kossel* aufgedeckt worden. Über die Elektronenbindung bestehen verschiedene Auffassungen. Alle haben mit der *Kossel*schen Theorie das Prinzip gemeinsam, dass die Elektronen eine Achtergruppierung bevorzugen. Ausserdem wird immer angenommen, dass eine Elektronenbindung durch zwei Elektronen erfolgt.

2. Es soll untersucht werden, welche Möglichkeiten der Elektronenverteilung für ein einfaches Molekül, wie Kohlendioxyd, bestehen. Zunächst wäre eine *streng polare* Formulierung im Sinne der *Kossel*schen Theorie denkbar. Danach hätte das Kohlenstoffatom seine vier Valenzelektronen vollkommen an die beiden Sauerstoffatome abgegeben, so dass elektrostatische Anziehung erfolgt. Damit kann eine Deformation der Elektronenbahnen der Sauerstoffionen in Richtung des Kohlenstoffatoms verbunden sein. Nun kann aber diese Deformation

[1]) Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl.

so weit gehen, dass ein oder mehrere Elektronen einem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom vollkommen gleichmässig angehören. Es sei der Fall herausgegriffen, dass gerade zwei Elektronen dem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom jeweils gemeinsam sind. Eine solche Bindungsweise wäre weder streng polar, noch könnte sie als homöopolar oder nicht polar bezeichnet werden, obwohl sie der oben durch Sommerfeld gegebenen Definition der nicht polaren Bindung vollkommen entspricht. Denn die elektrische Polarität der Atome ist noch sehr wohl vorhanden. Statt sich nun diesen Zustand, wo ein Elektron zwei Atomen gemeinsam ist, wobei man sich dessen Bahn beliebig vorstellen mag, auf dem Umweg über Kosselsche Ionen durch Deformation derselben entstanden zu denken, ist es natürlicher und weitaus übersichtlicher, wenn man sich vorstellt, dass ein solches Molekül durch vollkommene Deformation einer Elektronenbahn eines neutralen Atoms durch ein anderes Atom von elektro-negativem Charakter entstanden ist. Eine Bindung, die durch eine solche vollkommene, aber einseitige Deformation entsteht, bei der also ein oder mehrere Elektronen, die vorher nur einem neutralen Atom allein angehörten, nunmehr zwei Atomen völlig gemeinsam sind, sei halbpolare Bindung genannt. Mit ihr entsteht eine elektrische Polarität der verbundenen Atome, etwa im halben Betrage, wie bei streng polarer Bindung. Daher kann eine halbpolare Bindung zum Teil als elektrostatische aufgefasst werden. Die Richtung, in der eine vollkommene Deformation einer Elektronenbahn eines neutralen Atoms erfolgt, sei durch einen Pfeil angedeutet. Der oben herausgegriffene Fall, dass bei Kohlendioxyd dem Kohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom jeweils zwei Elektronen völlig gemeinsam sind, wäre somit $O \leftleftarrows C \rightrightarrows O$ zu schreiben.

3. Da nun mit jeder vollkommenen Deformation eine elektrische Polarität entsteht, so kann eine nicht polare Bindung offenbar nur dadurch zustande kommen, dass eine durch vollkommene Deformation einer Elektronenbahn in einer Richtung entstandene elektrische Polarität, durch eine ebensolche Deformation in entgegengesetzter Richtung wieder ausgeglichen wird. Eine nicht polare Bindung kann somit als eine gegenseitig halbpolare Bindung aufgefasst werden. Kohlendioxyd wäre nicht polar, wenn dem Kohlenstoff- und jedem Sauerstoffatom gerade vier Elektronen vollkommen gemeinsam angehörten und wäre zu schreiben:

$$O \overset{\rightleftarrows}{\rightleftarrows} C \overset{\rightleftarrows}{\rightleftarrows} O .$$

Für ein Borfluoridmolekül können die erwähnten drei Bindungstypen folgendermassen formuliert werden:



Es ist anzunehmen, dass ein Atom bei halbpolarer Bindung nicht mehr Elektronen abgeben kann, als es Valenzelektronen besitzt. Unter dieser Voraussetzung führt die halbpolare Formulierung chemischer Verbindungen, wie die rein polare Auffassung zu dem Ergebnis, dass die Elektronenzahl der Edelgasgruppierung bei der Aufnahme von Elektronen, also bei den elektronegativen Atomen immer erreicht wird. Eine Achtergruppierung der Elektronen um ein positives Zentralatom wird sehr oft nicht erreicht, bei halbpolarer Bindung, z. B. im Borfluorid[1]), bei polarer Formulierung dann, wenn nur ein Teil der Valenzelektronen abgegeben wird ($PbCl_2$). Die seit Kossel bestehende Anschauung, dass eine Hauptvalenzverbindung dadurch entsteht, dass die Atome elektro-negativer Elemente durch Aufnahme von Elektronen eine Edelgasgruppierung zu erreichen suchen, behält daher auch bei einer halbpolaren Formulierung ihren vollen Sinn. Aus dem oben erwähnten geht hervor, dass eine nicht polare Bindung notwendig immer durch je zwei Elektronen erfolgen muss. Dagegen ist die Annahme, dass die Elektronen **allgemein** immer nur paarweise zwei Atomen gemeinsam sein können, also auch bei halbpolarer Bindung durch nichts begründet, dies kann höchstens durch Zweiwertigkeit des gebundenen Atoms rein zufällig bedingt sein, wie bei $O \leftleftarrows C \rightrightarrows O$. Zwei Punkte oder Striche als Zeichen für eine homöopolare Bindung bedeuten im einen Falle $C:O = C \rightrightarrows O$, so ziemlich das Gegenteil wie im anderen Falle $C:F = C \rightleftarrows F$ oder $C:C = C \rightleftarrows C$. Die Erkenntnis dieses einfachen Zusammenhangs wurde bis jetzt völlig ausser acht gelassen[2]). Von verschiedenen Verfassern[3]) wurden bei homöopolarer Bindung sogenannte innermolekulare Gegensätze angenommen, deren Ursprung in einer ad hoc noch dazu eintretenden Verzerrung

[1]) Vgl. Abschnitt 5.

[2]) Vgl. die obige Definition der nicht polaren Bindung von Sommerfeld.

[3]) Knorr, Zeitschr. f. anorg. Chemie **129**, 109 (1923); Lowry, Chem. Zentralbl. **1923**, III, 273; **1924**, II, 418.

von Elektronenellipsen oder einer teilweisen intramolekularen Ionisation gesucht wurde. Solche Gegensätze wurden sowohl bei halbpolar geschriebenen ($C : O$), als auch hauptsächlich bei typisch nicht polar formulierten Bindungen ($C : F$ oder $C : C$) in gleicher Weise vorausgesetzt.

4. Im folgenden Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit die erwähnten drei Bindungstypen die Eigenschaften bestimmter Verbindungen wiederzugeben vermögen.

Es ist bekannt, dass die Halogenide sich nach ihrer Flüchtigkeit in zwei ziemlich scharf getrennte Gruppen scheiden, solche, deren sehr hoher Schmelzpunkt vom Fluorid zum Jodid fällt, und jene, deren niederer Schmelzpunkt vom Fluorid zum Jodid steigt[1]). Erstere sind Salze mit Ionengitter, zu den letzteren gehören die Metalloidverbindungen und die nicht polar gebauten Halogenmoleküle selbst. Während z. B. BeF_2 (F. P. 800°) zur ersten Gruppe gehört, ist das BF_3 (F. P. — 201°) zur zweiten Gruppe zu rechnen. Es muss im Gegensatz zur Kosselschen Theorie zum mindesten als unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass im Borfluorid in gleicher Weise wie bei Berylliumfluorid in festem Zustand ein Ionengitter vorliegt. Die grosse Flüchtigkeit lässt sich hier nicht wie bei Schwefelhexafluorid durch eine hohe Symmetrie des Moleküls erklären. Kossel nahm ferner an, dass Säuren, wie Schwefelsäure und Perchlorsäure, streng polar gebaut sind, Chlorsäure und unterchlorige Säure dagegen, nur weil ihre Basizitätszahl sich mit einer polaren Auffassung nicht vereinbaren lässt, zu den homöopolaren Verbindungen gehören, obgleich man gerade das umgekehrte erwarten sollte, und ein so tief greifender Unterschied sich in keiner Weise bemerkbar macht. Die Kosselsche Theorie ist keineswegs in der Lage, die Basizitätszahl solcher Säuren zu erklären. Die Annahme der Koordinationszahl 4 zur Erklärung der Basizität ist weder erfolgreich noch gerechtfertigt. Die ausserordentliche Hydratationswärme von Schwefelsäure, Perchlorsäure zeigt deutlich, dass mit der Hydratation Änderungen im Molekül vor sich gehen. Eine Hydratation des Sulfations ist nach der Kosselschen Theorie aber undenkbar, weil weder eine elektrostatische Anlagerung von Wasser, noch eine Erhöhung der Koordinationszahl möglich ist. Durch Annahme halbpolarer Bindung wird dagegen die Basizität dieser Säuren genau wiedergegeben und ist, wie noch gezeigt wird, von einer höheren Hydratationsstufe vollkommen unabhängig. Auch Fajans[2]) kommt bei der Untersuchung der Ionendeformation zu dem Ergebnis, dass bei diesen Säuren und

[1]) Ruff, Ber. **52**, 1223 (1919); Kossel, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 314 (1920).
[2]) Naturwiss. **11**, 165 (1923).

Verbindungen, wie Schwefelhexafluorid, keine stark deformierten Ionen mehr vorliegen können, sondern dass die Deformation der Ionen bereits in homöopolare Bindung übergegangen sein müsse. Säuren mit direkt gebundenem Wasserstoff, Dithionsäure, Peroxysäuren, Oxalsäure u. dgl. die schrittweise Ersetzbarkeit eines positiven Elements durch ein negatives im Methan können rein polar überhaupt nicht formuliert werden. Während eben gezeigt wurde, dass eine polare Auffassung der erwähnten Verbindungen nicht in Frage kommen kann, ist andererseits die Annahme nicht polarer Bindung mit dem Prinzip der Edelgasgruppierung unvereinbar. Man müsste für BF_3, CO_2, PCl_5, SO_3 usw. eine Gruppierung von 6, 8, 10, 12, 14 Elektronen um das Zentralatom voraussetzen. Ohne Polarität der Moleküle und ohne das Prinzip der Edelgasgruppierung dürfte es aber kaum möglich sein, den sauren oder basischen Charakter, Komplexbildung, Basizitätszahl usw. zu deuten. Auch sind elektrische Dipolmomente für Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Äther, Alkohole usw. nachgewiesen worden. Nicht polare Bindung kann mit Sicherheit nur angenommen werden bei der einfachen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung und den Molekülen negativer Elemente, polare Bindung dagegen bei Salzen, Oxyden u. dgl., deren reines Ionengitter in festem Zustande nachgewiesen ist. Wie schon genugsam bekannt und hier an wenigen Beispielen nochmals gezeigt worden ist, kann bei einer grossen Zahl der übrigen Verbindungen weder die nicht polare noch die polare Formulierung auch nur als annäherndes Schema befriedigen, vielmehr entsprechen die Eigenschaften solcher Verbindungen einem Typus, der zwischen beiden Auffassungen steht und als halbpolar bezeichnet wird. Bis jetzt ist die Frage, ob die Übergänge dieser drei Bindungsarten ineinander nur bis zu einem gewissen Grade oder vollkommen stetig sein können[1], weder theoretisch noch empirisch irgendwie entschieden, auf jeden Fall aber muss versucht werden, für eine Verbindung den Typus aufzusuchen, der ihren Eigenschaften am besten entspricht.

5. Nachstehend folgt die Formulierung einiger Stoffe:

$$\begin{array}{c} +\,CH_3 \\ \downarrow \\ -\,O \\ \uparrow \\ +\,CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow\uparrow \\ +\,C \rightrightarrows O\,- \\ \downarrow\uparrow \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} F \\ F \nwarrow \uparrow \nearrow F \\ S \\ F \swarrow \downarrow \searrow F \\ F \end{array} \qquad \begin{array}{c} + \\ O \leftleftarrows C \rightarrow OH \\ \downarrow\uparrow \\ O \leftleftarrows C \rightarrow OH \\ + \end{array}$$

---

[1] Von Wasserstoffverbindungen abgesehen.

$$\begin{matrix} O \leftrightarrows \\ O \leftrightarrows \end{matrix} S \begin{matrix} \rightarrow OH \\ \rightarrow OH \end{matrix} \qquad \left[\begin{matrix} O \leftrightarrows \\ O \leftrightarrows \end{matrix} S \begin{matrix} \rightrightarrows O \\ \rightrightarrows O \end{matrix}\right] \begin{matrix} H^{\cdot} \\ H^{\cdot} \end{matrix} \qquad \left[\begin{matrix} HO \leftarrow \\ HO \leftarrow \\ HO \leftarrow \\ HO \leftarrow \end{matrix} S \begin{matrix} \rightarrow OH \\ \rightarrow OH \\ \rightarrow OH \\ \rightarrow OH \end{matrix}\right] \begin{matrix} H^{\cdot} \\ H^{\cdot} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \diagdown\diagup \; \nearrow OH \\ > Cl \\ \diagup\diagdown \end{matrix} \qquad \left[\begin{matrix} \diagdown\diagup \\ > Cl \rightrightarrows O \\ \diagup\diagdown \end{matrix}\right] H^{\cdot} \qquad \left[\begin{matrix} \diagdown\diagup \; \nearrow OH \\ > Cl \\ \diagup\diagdown \; \searrow OH \end{matrix}\right] H^{\cdot}$$

Der Dissoziationsvorgang einer halbpolar gebauten Säure besteht in dem Übergang des positiven Zentralatoms zur Edelgasgruppierung. Diese kann sowohl durch Abstossung von Wasserstoffion, als auch durch Aufnahme von Hydroxylion erreicht werden. Die Basizität der Säure ist in diesem Falle von einer höheren Hydratationsstufe vollkommen unabhängig. Die Verhältnisse bei Sauerstoffsäuren von Elementen, die keine negative Wertigkeit besitzen, können hier nur angedeutet werden; z. B. scheinen bei den Mangansäuren alle Gründe auf einem polaren Aufbau aus stark deformierten Ionen (Fajans) hinzuweisen, ihre Basizitätszahl und sonstigen Eigenschaften entsprechend den Forderungen der Kosselschen Theorie.

6. Typisch nicht polare Moleküle können folgendermassen formuliert werden:

$$Cl \rightleftarrows Cl \qquad O \overset{\rightleftarrows}{\rightleftarrows} O \qquad N \overset{\rightleftarrows}{\underset{\rightleftarrows}{\rightleftarrows}} N$$

$$H \rightleftarrows H \qquad H_3C \rightleftarrows CH_3$$

Da eine nicht polare Bindung nach der hier dargelegten Auffassung sich aus einer halbpolaren Abgabe und Aufnahme eines Elektrons zusammensetzt, kann die Zahl der bindenden Elektronenpaare die Anzahl der negativen Wertigkeiten eines Elements nicht übersteigen. Die Zahl von zwei bindenden Elektronen bei Chlor, vier bei Sauerstoff, sechs bei Stickstoff, scheint auch mit der Dispersionstheorie in Einklang zu stehen[1]).

7. Der Inhalt sei kurz zusammengefasst: Bei jeder Bildung eines Moleküls aus zwei Atomen ist eine Verteilung der bindenden Elektronen in dreierlei Weise möglich:

Ein Valenzelektron kann vollständig zu dem anderen Atom übertreten, worauf elektrostatische Anziehung erfolgt: polare Bindung.

---

1) Kossel, Ann. Phys. **49**, 229 (1916).

Ein oder mehrere Elektronen des einen Atoms werden beiden Atomen völlig gemeinsam, das Molekül erhält hierdurch elektrische Polarität: halbpolare Bindung.

Die bindenden Elektronen entstammen zur Hälfte dem einen, zur anderen Hälfte dem anderen Atom, wodurch die elektrische Polarität kompensiert wird. Die Zahl der Bindungselektronen bei dieser nicht polaren Bindung ist also notwendig eine paarige. Es wird gezeigt, dass für grosse und wichtige Gruppen von Verbindungen, weder die nicht polare noch die polare Auffassung eine befriedigende Deutung der Eigenschaften zulassen, und eine solche nur durch Annahme der halbpolaren Bindung ermöglicht wird.

Herrn Prof. Dr. A. v. Antropoff, Bonn und Herrn Prof. Dr. H. Reihlen, Karlsruhe möchte ich für ihr freundliches Interesse auch an dieser Stelle danken.

Bonn, Physik.-Chem. Abteil. d. Chem. Inst. d. Universität.

Über die Geschwindigkeit der Sol-Gel-Umwandlung von konzentrierten Eisenoxydsolen.

Von

H. Freundlich und A. Rosenthal.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 26.)

Vergleich der Sol-Gel-Umwandlung mit der Koagulation verdünnter hydrophober Sole.

Konzentrierte Fe_2O_3-Sole[1]), die eine bestimmte Menge geeigneter Elektrolyte, wie *NaCl*, *KCl* und andere enthalten, haben folgende merkwürdige Eigenschaft[2]): Sie erstarren zu einem pastenartigen Gel; dieses lässt sich durch blosses Schütteln wieder zu einem Sol verflüssigen, dass sich wieder innerhalb einer bestimmten Zeit von neuem zu einem Gel verfestigt. Nach einem Vorschlag von Péterfi sei diese Erscheinung Thixotropie genannt. Man kann diese thixotrope Umwandlung praktisch beliebig oft wiederholen. Die Zeit der Umwandlung des Soles in ein Gel erweist sich als in charakteristischer Weise abhängig von der Art und Konzentration der Elektrolyte und von der Temperatur. Der reziproke Wert dieser Zeit wird als Geschwindigkeit der Sol-Gel-Umwandlung bezeichnet. Diese Umwandlungsgeschwindigkeit (abgekürzt U. G.) gleicht nun weitgehend der Geschwindigkeit einer langsamen Koagulation. Das Fe_2O_3-Sol ist positiv, demgemäss kommt es bei der Umwandlung wesentlich auf die Natur

---

[1]) Es handelt sich im folgenden stets um Sole, die durch Hydrolyse von $FeCl_3$ gewonnen wurden. Man darf sie eigentlich nicht Eisenoxydsole nennen. Denn nach den Untersuchungen von Pauli [Pauli und Matula, Kolloidzeitschr. **21**, 49 (1917); Pauli, Kolloidzeitschr. **26**, 20 (1920)] und namentlich von Böhm [Zeitschr. f. anorg. Chemie **149**, 203 (1925)] bestehen die Teilchen dieses Sols in ihrer Mehrzahl aus einem basischen Eisenchlorid. Dies hat Böhm durch die Aufnahme von Röntgenspektrogrammen bewiesen. Ausserdem hat man, namentlich in älteren Solen, Teilchen des Hydroxyds *FeO(OH)* in der Form des Goethits. Nur der Kürze wegen nennen wir solche Sole noch Eisenoxydsole.

[2]) Szegvari und Frl. Schalek, Kolloidzeitschr. **32**, 518 (1923).

der Anionen an, auf ihre Wertigkeit und auch wohl Adsorbierbarkeit. Ferner steigt die U. G. mit einer hohen Potenz der Elektrolytkonzentration. Beides gilt ja auch für die Geschwindigkeit der langsamen Koagulation.

Ein gewisser Zusammenhang zwischen beiden Vorgängen ist von vornherein nicht ausgeschlossen. Die Gele, die aus diesen konzentrierten Fe_2O_3-Solen entstehen, werden wohl wieder durch Kräfte zusammengehalten, wie sie ähnlich die Strukturen in Solen bedingen. Zocher[1]) hat ja solche Strukturen in Solen von Fe_2O_3, V_2O_5 u. a. nachgewiesen und hat insbesondere gefunden, dass sich beim Fe_2O_3-Sol regelmässige Schichtungen ausbilden können, deren Abstand voneinander etwa $^1/_4\ \mu$ beträgt. Anziehende und abstossende Kräfte können also Gleichgewichte zwischen Kolloidteilchen hervorrufen, auch wenn diese noch einen merklichen Abstand voneinander haben. Durch Schütteln lassen sich diese Strukturen zerstören. Sie bilden sich dann im Laufe der Zeit von neuem. Nach Haber[2]) rühren diese anziehenden und abstossenden Kräfte daher, dass die Ionenhüllen, die die Teilchen umgeben, tief in die Flüssigkeit hineinreichen und bei einer Annäherung der Teilchen deformiert werden; diese Deformation bedingt einmal eine Polarisation und dadurch anziehende Kräfte; ferner aber auch abstossende Kräfte, weil die deformierten Ionenhüllen ihre ursprüngliche symmetrische Anordnung um die Teilchen wieder anstreben. Die anziehenden und abstossenden Kräfte sind es, die sowohl die Solstrukturen wie solche thixotrope Gele, wie das des Fe_2O_3, beherrschen. Diese Kräfte sind es nun nach Haber auch, die bei der Koagulation für das Zusammenhaften der Teilchen massgebend sind. Durch den Elektrolytzusatz wird die Dicke der Ionenhülle verkleinert, und die Teilchen geben die durch die Anziehung und Abstossung verursachten Aneinanderlagerungen, wenn sie sich hinreichend genähert haben, d. h. sie bilden Flocken. Bei der Sol-Gel-Umwandlung wie bei der Koagulation spielen also die Ionenhüllen und die Kräfte, die bei ihrer Deformation auftreten, eine entscheidende Rolle, und dies kann die Ähnlichkeit zwischen beiden Vorgängen zur Folge haben.

Aber auch der Unterschied zwischen beiden leuchtet ein. Bei der Koagulation sind die Teilchen ursprünglich im Überschuss des Dispersionsmittels verteilt in Brownscher Bewegung; durch den Elektrolytzusatz werden sie zu gröberen Flocken vereinigt, in denen die Teilchen keine oder eine stark verringerte Brownsche Bewegung besitzen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **147**, 91 (1925).

[2]) Journ. of the Franklin Instituts, 1925, S. 437.

Zwischen den Teilchen in den Flocken sind immer noch mehr oder minder dicke Flüssigkeitshäutchen vorhanden. Bei der Sol-Gel-Umwandlung ist der ursprüngliche Zustand nicht wesentlich von dem verschieden, der vor der Koagulation herrschte. Die Teilchen sind nur in den konzentrierten Solen von vornherein viel näher aneinander. Durch den Elektrolytzusatz wird gewissermassen das ganze Sol in eine einzige grosse Flocke umgewandelt, in der die Teilchen, durch die eben erörterten Kräfte festgehalten, ihre Brownsche Bewegung weitgehend eingebüsst haben, und in der sie die Flüssigkeit praktisch völlig mit einschliessen.

Im einzelnen kann man sich mit Zocher[1]) etwa folgendes Bild von der thixotropen Umwandlung machen. Im ursprünglichen Sol reichen die Ionenhüllen tief in die intermizellare Flüssigkeit hinein. Die Stellen, in denen die anziehenden und abstossenden Kräfte einander die Wage halten, liegen ziemlich weit von den Teilchen ab. Diese Kräfte werden gering sein, denn der Abfall der Anziehung und Abstossung mit der Entfernung vom Teilchen ist in diesem verhältnismässig grossen Abstand vom Teilchen flach, und demgemäss ist der Überschuss an Anziehung bzw. Anstossung, der das Teilchen in der Gleichgewichtslage zurückzuziehen sucht, nicht gross. Die Kräfte der Brownschen Bewegung können daher leicht überwiegen und das Gleichgewicht zerstören. Das kolloide Gebilde bleibt flüssig. Nach dem Elektrolytzusatz ist die Ionenhülle viel dünner. Die Stellen, in denen sich die Kräfte die Wage halten, sind daher viel näher an die Teilchen gerückt; das Gefälle der Kräfte ist viel steiler, die Kraftwirkungen, die die Teilchen in ihren Gleichgewichtslagen zu halten suchen, entsprechend grösser. Diese Kräfte können jetzt leicht den Einfluss der Kräfte der Brownschen Bewegung überwiegen. Das Sol wird zum Gel. Man wird demnach erwarten, dass die Teilchen bei der Sol-Gel-Umwandlung einander näher rücken. Dies scheint dem Augenschein zu widersprechen, denn das Gel hat einmal äusserlich dasselbe Volumen wie das Sol, und auch unter dem Ultramikroskops hatte Szegvari[2]) den Eindruck, als hätten die an ihrem Flimmern erkennbaren Teilchen nach dem Aufhören der Brownschen Bewegung ihre Lage nicht verändert. Aber man darf hierauf nicht allzuviel Gewicht legen. Es könnte sein, dass sich die Teilchen zunächst nur vereinzelt an wenigen Punkten soweit genähert haben, dass sich die Gleichgewichtslagen einstellen konnten. Diese so verfestigten

[1]) Loc. cit., S. 464.

[2]) Loc. cit., S. 463.

Teilchen können Ketten oder Flächen geben, die dem ganzen Gebilde den Charakter eines Gels verleihen. Die Flüssigkeit ist zum Teil rein mechanisch zwischen diesen Ketten und Flächen eingelagert. Im Laufe der Zeit nimmt die Zahl der Teilchen, die diese Gleichgewichtslagen eingenommen haben, mehr und mehr zu. Das Gel wird daher immer fester und schwerer zu verflüssigen, wie neuere Versuche gezeigt haben. Durch das Schütteln werden die Teilchen aus ihren Gleichgewichtslagen entfernt, und die Kräfte der Brownschen Bewegung können sie wieder bewegen, bis sich von neuem in der geschilderten Weise Ketten und Flächen ausgebildet haben, und das Sol wieder zu einem Gel erstarrt ist.

Noch ein zweiter Umstand ist zu bedenken. Die Koagulationsgeschwindigkeit (abgekürzt Ko. G.) verdünnter hydrophober Sole in ihrer Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration hat ein charakteristisches Gepräge, auf das zuerst Zsigmondy[1]) hinwies: Bei kleinen Elektrolytkonzentrationen hat man den starken Anstieg der Ko. G. mit dieser Konzentration, es ist dies das Gebiet der langsamen Koagulation. Bei höheren Elektrolytgehalten wird eine konstante maximale Geschwindigkeit erreicht, die von der Konzentration und Natur der Elektrolyte unabhängig ist, die Geschwindigkeit der raschen Koagulation. Diese hat Smoluchowski[2]) vom Standpunkt der kinetischen Theorie aus berechnen können unter der Annahme, dass jeder Zusammenstoss zwischen zwei Teilchen, der sie nur genügend nahe aneinander bringt, zu einem Zusammenhaften und damit zur Koagulation führt. Man nahm bisher an, dass in diesem Konzentrationsgebiet die Kolloidteilchen so gut wie völlig entladen sind; die Ionenhülle ist daher äusserst dünn, abstossende Kräfte in grösseren Entfernungen treten praktisch nicht mehr auf, zwischen allen Teilchen, die sich überhaupt berühren, bilden sich somit die Gleichgewichtszustände aus, wie sie eben geschildert wurden, d. h. sie haften aneinander. Um die langsame Koagulation zu erklären, nahm Smoluchowski an, dass nicht jeder Zusammenstoss wirksam ist, sondern nur ein bestimmter Bruchteil von ihnen, der von der Natur und Konzentration der Elektrolyte abhängt. Bezüglich dieser Abhängigkeit hat Smoluchowski keinen weiteren Ansatz versucht. Der eine von uns[3]) hat sich bemüht, diese Lücke auszufüllen und zwar auf Grund folgender Anschauung: Es sollen von den Zusammenstössen nur jene

[1]) Nachr. d. K. Gesellsch. d. Wiss. Göttingen 1917, S. 1.

[2]) Physik. Zeitschr. **17**, 557, 583 (1916); Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 129 (1917).

[3]) Freundlich, Kolloidzeitschr. **23**, 163 (1918).

wirksam sein, bei denen die Geschwindigkeit der Teilchen eine bestimmte Mindestgrösse erreicht oder übersteigt. Die Teilchen haben ja bei kleineren Elektrolytkonzentrationen in der Lösung noch merklich dickere Ionenhüllen, und es wirken deshalb stärkere abstossende Kräfte zwischen ihnen. Die Zahl dieser Teilchen mit einer genügend grossen Geschwindigkeit und damit der Bruchteil wirksamer Zusammenstösse wurde auf Grund der Maxwellschen Verteilungskurve berechnet. Diese Überlegungen führen nicht nur zu einem starken Anstieg der Ko. G. im Gebiet kleiner Elektrolytkonzentrationen, sondern ergeben als Grenzwert die konstante Geschwindigkeit der raschen Koagulation. Sie sind freilich stark durch Hypothesen belastet, die nicht immer gut gestützt sind. Immerhin ist es bemerkenswert, dass Paine und Evans[1]) auf Grund dieser Theorie die Geschwindigkeit der langsamen wie der raschen Koagulation von verdünnten CuO-Solen in ihrer Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration recht befriedigend berechnen konnten.

Es erhebt sich jetzt die Frage: Welche Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration wird die Sol-Gel-Umwandlung des Fe_2O_3-Sols zeigen? Wie weit besteht eine Ähnlichkeit zwischen der Geschwindigkeit der Sol-Gel-Umwandlung und der Koagulationsgeschwindigkeit? Bei der U. G. fand sich ein starker Anstieg mit der Elektrolytkonzentration, ganz ähnlich wie im Gebiet der langsamen Koagulation. Diese Ähnlichkeit ist nicht unwahrscheinlich. Denn in beiden Fällen rechnet man mit ziemlich dicken Ionenhüllen, die vor allem auch abstossende Kräfte bedingen. Diese könnten in der gleichen Weise die Koagulation wie die Sol-Gel-Umwandlung beeinträchtigen. Darf man aber auch bei der Sol-Gel-Umwandlung mit einer konstanten maximalen Geschwindigkeit bei grossen Elektrolytkonzentrationen rechnen? Man möchte dies von vornherein bezweifeln. Denn in den Gelen haben die Teilchen doch immer einen erheblichen Abstand voneinander. Es sind also noch merkliche abstossende Kräfte vorhanden, und man wird daher nicht annehmen, dass die Ionenhüllen so dünn geworden sind, wie bei einer völligen Entladung der Teilchen. Sollte man doch einen solchen maximalen Wert bei der U. G. finden, so müsste man ihn entweder anders erklären als bei der Koagulation, oder man müsste fragen, ob wirklich im Gebiete der maximalen Geschwindigkeit der Koagulation die Teilchen so weitgehend entladen sind, wie man bisher meist annahm. Jedenfalls war es lohnend zu prüfen, ob man auch

[1]) Trans. of the Faraday Soc. **19**, 649 (1924).

bei der Sol-Gel-Umwandlung eine derartige konstante maximale Geschwindigkeit erreicht, und ob sich die Abhängigkeit der U. G. von der Elektrolytkonzentration durch ähnliche Formeln berechnen lässt wie die Ko. G. in ihrer Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration.

Zum Verständnis des Nachfolgenden ist es vielleicht erwünscht, wenn zunächst kurz auf die eben erwähnten Ergebnisse von Paine und Evans eingegangen wird. Sie massen die Ko. G. der CuO-Sole[1]), indem sie die nach dem Elektrolytzusatz koagulierten Flocken abzentrifugierten und die in Lösung verbleibende Cu-Menge titrierten. Dies Verfahren ist nur anwendbar im Gebiet der langsamen Koagulation. Die rasche Koagulation vollzieht sich viel zu schnell, und die von ihr benötigte Zeit lässt sich daher in dieser Weise nicht bestimmen. Folgender Kunstgriff ermöglichte es ihnen aber, den ganzen Bereich der Ko. G. zu durchmessen. Sie setzten der Flüssigkeit bei Elektrolytkonzentrationen, für die sich die Koagulation zu rasch vollzieht, kleine Mengen von Schutzkolloid und zwar von Stärke hinzu; dadurch wurde die Geschwindigkeit auch der raschen Koagulation so stark herabgesetzt, dass sie messbar wurde. Indem man an der Grenze des noch messbaren Bereiches die Geschwindigkeit der Koagulation ohne und mit Stärkezusatz bestimmte, konnte der Umrechnungsfaktor abgeleitet werden, mit dem man die bei Gegenwart von Schutzkolloid gefundene Geschwindigkeit multiplizieren musste, um die wahre Geschwindigkeit bei Abwesenheit des Schutzkolloids zu erhalten. Paine und Evans gelangten so tatsächlich bei hohen Elektrolytkonzentrationen in das Gebiet einer praktisch konstanten Geschwindigkeit der raschen Koagulation. Deren Wert wie auch der starke Anstieg der Geschwindigkeit der langsamen Koagulation mit steigendem Elektrolytgehalt liess sich aus den von Freundlich gegebenen Formeln berechnen. Sie lauten

$$k = \lambda_2 \left[v_k e^{-v_k^2} + \frac{1}{2} \sqrt{\pi} - \int_0^{v_k} e^{-v^2} dv \right] \quad (1)$$

und

$$v_k = \lambda_1 \ln \frac{\gamma}{c}. \quad (2)$$

Hier ist k die Geschwindigkeit der Koagulation, v_k jene kritische Geschwindigkeit, mit der die Teilchen zusammenstossen müssen, damit sie im Gebiet der langsamen Koagulation zusammenhaften, c ist die Elektrolytkonzentration, γ, λ_1 und λ_2 sind Konstanten. Man muss für

---

[1]) Diese Sole erhält man, indem man Cu-Drähte nach Bredig unter Wasser elektrisch zerstäubt [siehe Paine, Kolloidchem. Beiheft 4, 25 (1913)].

eine gegebene Elektrolytkonzentration c den Wert v_k aus Gleichung (2) berechnen und ihn in Gleichung (1) einsetzen und erhält so die Konstanten k der Koagulationsgeschwindigkeit. Den Grenzfall der raschen Koagulation findet man, wenn man bedenkt, dass in diesem Gebiet jeder Zusammenstoss wirksam ist, auch die Stösse bei der kleinstmöglichen Geschwindigkeit $v_k = 0$. In Gleichung (1) ist dann das erste und dritte Glied in der Klammer gleich Null, und die Geschwindigkeit k_r der raschen Koagulation wird

$$k_r = \frac{1}{2} \lambda_2 \sqrt{\pi}. \tag{3}$$

Es mag eine Versuchsreihe von Paine und Evans angeführt werden, da sie in dieser Form nicht von ihnen mitgeteilt worden ist. In Tabelle 1 ist c die Konzentration des Koagulators K_2SO_4 in Millimol im Liter, k' ist die unmittelbar beobachtete Geschwindigkeit (in einem willkürlichen Mass) bei Gegenwart von Stärke, k (beob.) die wirkliche Geschwindigkeit, wie man sie bei Abwesenheit der Stärke haben würde, k (ber.) der aus Formel (1) und (2) berechnete Wert, c_S der Gehalt an Stärke.

Tabelle 1.

$\gamma = 0{\cdot}9204$; $\lambda_1 = 1{\cdot}32$; $\lambda_2 = 11{\cdot}74 \cdot 10^6$. Zimmertemperatur.

c (Millimol im Liter)	k'	c_S (Gramm im Liter)	k (beob.)	k (ber.)
0·035	1	—	1	0·5
0·041	3·5	—	3·5	2·4
0·047	9·9	—	9·9	9·5
0·0495	19	—	19	15
0·051	0·87	0·0588	17	19
0·060	4·9		98	97
0·084	4·8	0·0882	1900	1700
0·118	3·2	0·118	15000	20000
0·142	13·1		63000	68000
0·216	4·2	0·147	410000	640000
0·284	11·4		1100000	1900000
0·354	1·6	0·177	3200000	3800000
0·414	2·7		5400000	5400000
0·472	2·9	0·185	9800000	6900000
0·490	2·9		9800000	8100000
0·826	2·6		8800000	10000000
1·18	2·5		8500000	—

Die Übereinstimmung ist befriedigend, wenn man bedenkt, dass eigentlich nur zwei willkürliche Konstanten den Verlauf wiedergeben. λ_2 ist ja eine Proportionalitätskonstante, die durch den beobachteten maximalen Wert der raschen Koagulation nach Gleichung (3) bestimmt

ist. Berechnet man übrigens λ_2 aus dem beobachteten maximalen Wert $k_r = 9200000$ (im Mittel), so ergibt es sich zu $10{\cdot}4 \cdot 10^6$ gegen $11{\cdot}74 \cdot 10^6$ in Tabelle 1. Es sei noch darauf hingewiesen, dass von den kleinsten Elektrolytkonzentrationen an bis zu einem Wert von 0·142 Millimol im Liter der zweite und dritte Ausdruck in der Klammer der Gleichung (1) sich wegheben, und der zeitliche Verlauf allein durch den ersten Ausdruck wiedergegeben werden kann. Für den, dem das benutzte Messverfahren bedenklich erscheinen mag, sei bemerkt, dass man aus den vier Versuchen mit den niedrigsten Elektrolytkonzentrationen, die ohne Stärke angestellt wurden, einen Wert von λ_2 ableiten kann; er ergibt sich zu $17{\cdot}1 \cdot 10^6$. Demgemäss wird k_r [nach Gleichung (3)] zu 15000000 gefunden; in der Grössenordnung also durchaus übereinstimmend mit dem beobachteten Wert[1]).

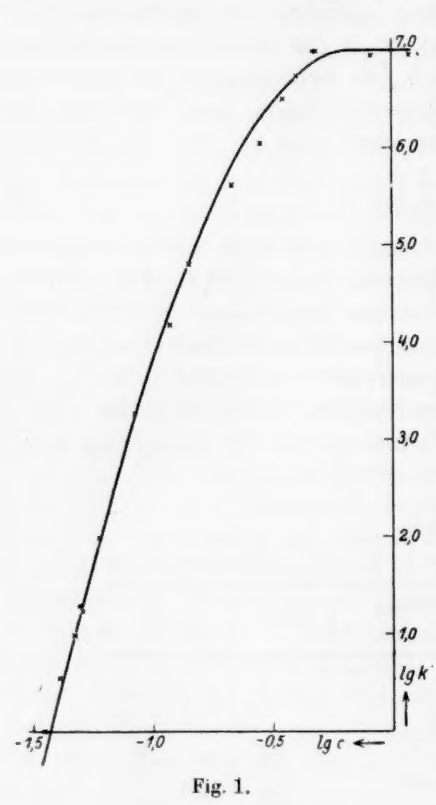


Fig. 1.

In Fig. 1 sind diese Ergebnisse bildlich wiedergegeben. Da sich die Ko. G. in einem so ungeheueren Bereich ändern, sind die Logarithmen von k und c einander zugeordnet. Die ausgezogene Kurve bezieht sich auf die berechneten Werte, die Punkte sind die beobachteten.

Die Kinetik der Sol-Gel-Umwandlung.

Der gleichen Schwierigkeit wie bei der Koagulation des CuO-Sols begegnet man bei der Sol-Gel-Umwandlung des Fe_2O_3-Sols. Bei grösseren Elektrolytkonzentrationen vollzieht sich der Vorgang zu rasch. Szegvari[2]) hat schon darauf hingewiesen, dass sich Konzentrationen finden

[1]) Lässt man die stark abweichende Messung bei der kleinsten Elektrolytkonzentration fort, so wird $\lambda_2 = 14{\cdot}4 \cdot 10^6$ und $k_r = 12700000$.

[2]) Loc. cit., S. 463.

lassen, bei denen man das Plätschern des Sols noch hören kann, ein Fliessen aber nicht mehr sieht, weil es sich zu rasch verfestigt hat. Es gilt, einen ähnlichen Kunstgriff zu finden, wie ihn Paine und Evans beim CuO-Sol angewendet haben. Stärke und andere Kolloide, wie Dextrin, Gelatine, Serumalbumin, Agar, Saponin, Tannin, Seifen versagten. Einige, wie Stärke und Dextrin, wirkten zwar ein wenig schützend, aber viel zu schwach. Die anderen beschleunigten sogar die Sol-Gel-Umwandlung, sie sensibilisierten. Es ist dies nicht erstaunlich, da viele hydrophile Sole auf hydrophobe sensibilisierend wirken, wenn ihre Konzentration viel kleiner ist als die des hydrophoben Sols, und dies ist meist notwendig hier der Fall.

Zufällig beobachteten Fräulein Birstein und der eine von uns (Rosenthal)[1]), dass gewisse echt gelöste Stoffe die Umwandlung des Sols sehr stark hemmen; es sind dies Aminosäuren, wie Glykokoll, Alanin u. a. Folgende Versuche zeigen, wie stark diese Wirkung ist. Zwei Kubikzentimeter eines konzentrierten (10%igen) Fe_2O_3-Sols werden durch 0·38 cm³ einer 5 mol. $NaCl$-Lösung in 3 bis 5 Sekunden verfestigt. Hat man aber dem Sol zunächst ein paar Körnchen Alanin zugesetzt, so wird es nach dem Zusatz der Elektrolytlösung äusserlich überhaupt nicht verändert; es bleibt leichtflüssig und dunkelbraun, während es beim Erstarren zum Gel einen etwas schmutzig gelbbraunen Farbton annimmt. Und umgekehrt kann man auch ein durch diese Elektrolytmenge erzeugtes Gel durch ein paar Körnchen Alanin verflüssigen. Wie aus einer späteren Tabelle (Tabelle 7) hervorgehen wird, setzen Konzentrationen von einigen Millimol der Aminosäuren die U. G. auf das 100fache herab. Auf die wahrscheinliche Ursache ihrer Wirkung wollen wir erst später eingehen. Jetzt kommt es nur darauf an, dass es durch Zusatz einer geeigneten Menge Aminosäure gelingt, die Geschwindigkeit der Sol-Gel-Umwandlung so stark herabzusetzen, dass man sie bis zu beliebig hohen Elektrolytkonzentrationen messen konnte.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt. In Reagenzgläsern von gleichem Querschnitt und Länge setzte man zu 2 cm³ Fe_2O_3-Sol (Mercksches, 10%iges dialysiertes) 0·25 cm³ einer 0·6%igen Glykokollösung und 1·10 cm³ Elektrolytlösung + Wasser und zwar wurde zu jeder Probe des Sols zunächst die jeweils erforderliche Menge destillierten Wassers und der Glykokollösung zugegeben, durch Schütteln der schützende Stoff möglichst gleichmässig verteilt und dann die nötige Menge Elektrolytlösung zugefügt. Darauf schüttelte man von neuem, bis sich einzelne Flocken, die entstanden waren, wieder

[1]) Siehe die vorläufige Mitteilung von Freundlich und Rosenthal [Kolloidzeitschr. 37, 129 (1920)]. Dort ist irrtümlicherweise angegeben, dass die Versuchsreihe der Tabelle I mit Alanin ausgeführt wurde, während wirklich Glykokoll benutzt worden war.

verteilt hatten und die Flüssigkeit gleichförmig war. Man liess dann das Sol zum Gel erstarren. Nun verflüssigte man es von neuem durch kurzes heftiges Schütteln und bestimmte die Zeit bis zur Wiederverfestigung. Als fest galt die Probe, wenn sie beim raschen Umkehren des Reagenzglases innerhalb $1/2$ Minute kein Fliessen und keine merkliche Verschiebung der Oberfläche mehr zeigte. Die Erstarrungszeiten mass man mit einer Stoppuhr, die man beim Aufhören des Schüttelns sofort in Gang setzte. Man bestimmte zunächst Zeiten, unterhalb deren eine Probe noch flüssig, oberhalb deren sie schon fest geworden war. Dann prüfte man dazwischenliegende Werte, bis man die richtige Erstarrungszeit aufgefunden hatte. Ein Erwärmen der Probe, wie es Szegvari und Fräulein Schalek vornahmen, vermieden wir, wesentlich mit Rücksicht auf die Gegenwart des organischen Stoffes. Die Erstarrungszeiten wurden dreimal an derselben Probe reproduziert und ausserdem noch jede Probe mindestens dreimal frisch bereitet, und die Werte noch einmal in der gleichen Weise von neuem festgestellt. Verschiedene Proben gleicher Zusammensetzung gaben Erstarrungszeiten, die sich kaum voneinander unterschieden. Meist beobachtete man aber, dass sie anfangs bei der Wiederholung etwas abnahmen, ehe sie einen konstanten Wert erreichten, der als der richtige genommen wurde. Im Gebiet der raschen Umwandlung mass man die Zeiten in einem Abstande von 5 zu 5 Sekunden, im Gebiet der langsamen in solchen von 15 zu 15 Sekunden, die Messgenauigkeit beträgt etwa 5%. Die Temperatur war die des Zimmers, meist 22°. Einen Thermostaten zu benutzen, wäre schlecht angegangen, da die Probe ja immer wieder zur Beobachtung herausgenommen werden musste. Der Temperatureinfluss ist merklich, aber nicht so gross, dass er neben anderen Fehlerquellen erheblich störte.

Man konnte den Gehalt an Schutzstoffen so wählen, dass man seine Konzentration unverändert liess und doch durch Veränderung der Elektrolytkonzentration den ganzen zu untersuchenden Bereich verfolgte. Die Konzentration an Glykokoll betrug in den Versuchsreihen der Tabellen 2 bis 4 5·96 Millimol im Liter, nach dem Verdünnen durch Sol und Elektrolytlösung. Als Elektrolyte eigneten sich nur schwache Koagulatoren mit einwertigen anorganischen Anionen, wie $NaCl$, KCl, $NaNO_3$. Es sind die gleichen Salze, bei denen sich ein Koagel von Fe_2O_3 leicht wieder peptisieren lässt[1]. Bei den stark koagulierend wirkenden Ionen, wie den mehrwertigen Anionen oder denen der organischen Säuren, gelingt es nicht, die beim anfänglichen Zusatz des Elektrolyten erzeugten Flocken durch Schütteln wieder glatt zu peptisieren. Dass Szegvari und Fräulein Schalek[2] doch mit Na_2SO_4 arbeiten konnten, beruht darauf, dass sie viel kleinere Konzentrationen und höhere Temperaturen angewandt haben. Wir mussten höhere Konzentrationen nehmen, um das Gebiet der raschen Koagulation zu erreichen, und vermieden höhere Temperaturen wegen des organischen Stoffes, und weil andere Störungen nicht ausgeschlossen schienen.

Es ergab sich nun in der Tat, dass auf das Gebiet der kleinen Elektrolytkonzentrationen, in dem die U. G. stark mit dem Elektrolytgehalt anwächst, bei höheren Konzentrationen ein anderes Gebiet folgt, in dem man eine konstante maximale Geschwindigkeit erreicht (siehe Tabelle 2 bis 4 und Fig. 2). Sie ist nicht nur unabhängig von der Elektrolytkonzentration, sondern auch von der Natur des Elektrolyten,

[1]) Siehe Linder und Pictor, Journ. Chem. Soc. 87, 1926 ff. (1905).
[2]) Loc. cit., S. 463.

wenn diese auch bisher nur in kleinem Umfang verändert wurde. Wie oben schon bemerkt, dürfte man ein solches Verhalten eigentlich nicht erwarten, wenn man daran denkt, dass man im Gebiet der raschen Koagulation eine völlige Entladung der Teilchen annimmt. Was es bedeutet, dass doch beide Erscheinungen einander so weitgehend ähnlich sind, soll später noch erörtert werden, wenn die Art der Einwirkung der Aminosäuren besprochen worden ist.

Die Ähnlichkeit zwischen U. G. und Ko. G. ist so gross, dass es berechtigt erscheint zu prüfen, ob sich die Abhängigkeit der U. G. von der Elektrolytkonzentration in derselben Weise mathematisch wiedergeben lässt, wie die der Ko. G. von der Elektrolytkonzentration. Nach dem eben Gesagten kann es sich zunächst nur um eine formale Betrachtungsweise handeln. Insbesondere erscheint es fraglich, ob die kritische Grösse v_k hier eine ähnliche Bedeutung hat wie bei der Koagulation. Es stellte sich heraus, dass man die Gleichung (1) in weitem Umfang zur Darstellung der Elektrolytabhängigkeit der U. G. benutzen kann, wenn man zwischen v_k und der Elektrolytkonzentration c eine andere Beziehung annimmt, als sie Gleichung (2) vorsieht. Am besten bewährte sich eine lineare Gleichung

$$v_k = \lambda_u - \gamma_u c. \tag{4}$$

Hier sind λ_u und γ_u Konstanten. Die Gleichung bedeutet nur eine erste Annäherung, denn bei hohen c-Werten versagt sie, weil v_k negativ wird und negative v_k-Werte für Gleichung (1) keinen Sinn haben. Wir erreichten schon mit Konzentrationen, die im Versuch angewandt wurden, die Grenze der Verwendbarkeit der Formel. Aber der gleiche Vorwurf trifft Gleichung (2). Auch sie gilt nicht für beliebig hohe Elektrolytkonzentrationen und versagt schon in den Versuchen von Paine und Evans (siehe Tabelle 1) für die beiden höchsten c-Werte. Diesen Mangel wird man kaum eher beseitigen können, als man genaueres über die Abhängigkeit des ζ-Potentials von der Elektrolytkonzentration c weiss. Man hat nämlich allen Grund anzunehmen, dass v_k sehr eng mit dem ζ verknüpft, vielleicht ihm proportional ist[1]). Übrigens lässt sich aus diesem Umstand vermuten, dass es berechtigt ist, bei der Sol-Gel-Umwandlung eine andere v_k-c-Funktion zu benutzen als bei der Koagulation. Man bewegt sich bei der Koagulation in einem Gebiet viel kleinerer Elektrolytkonzentrationen, und dort kann das ζ mit dem c durch eine Gleichung verknüpft sein, wie sie Glei-

---

[1]) Dies gilt für die langsame Koagulation (siehe Freundlich, loc. cit. S. 466) und nach dem oben auf S. 464 Ausgeführten auch für die Sol-Gel-Umwandlung des Fe_2O_3-Sols.

chung (2) für v_k und c vorsieht. In grossen Elektrolytkonzentrationen aber, wie sie bei der Sol-Gel-Umwandlung in Frage kommen, gilt eine derartige Formel niemals, weit eher eine geradlinige Abhängigkeit des ζ (und damit des v_k) von c.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Beobachtungen und Berechnungen. Neben den Konzentrationen c in Mol im Liter stehen die beobachteten Verfestigungszeiten ϑ in Sekunden und die Werte $k_u = \frac{1}{\vartheta}$ für die U. G. Die Konzentration an Glykokoll betrug, wie erwähnt, immer 5·96 Millimol im Liter. Die berechneten k_u-Werte erhielt man, indem man die aus Gleichung (4) abgeleiteten v_k-Werte in Gleichung (1) einsetzte. Diese lautet für die Umwandlung:

$$k_u = \Delta_u \left[v_k e^{-v_k^2} + \frac{1}{2}\sqrt{\pi} - \int_0^{v_k} e^{-v^2} dv \right]. \qquad (5)$$

Die konstante maximale U. G. ergibt sich, wie im Fall der Gleichung (3), zu

$$k_{u\,\max} = \frac{1}{2}\Delta_u \sqrt{\pi}. \qquad (6)$$

Die Konstanten γ_u und λ_u der Gleichung (4) erhielt man durch Probieren.

Beim $NaCl$ und KCl stimmen die beobachteten und berechneten Werte befriedigend überein. Beim $NaNO_3$ gelang es nicht, Werte zu finden, die den ganzen Verlauf genügend gut darzustellen erlaubten. Da man aber bezüglich des Zusammenhanges von v_k und c (bzw. von ζ und c) noch auf wenig sicherem Boden steht, so kann man hierauf noch kein grösseres Gewicht legen.

Tabelle 2. Koagulator $NaCl$.
$\gamma_u = 4{\cdot}2$; $\lambda_u = 4{\cdot}74$; $\Delta_u = 0{\cdot}03743$.

c (Mol im Liter)	ϑ (in Sekunden)	k_u (beob.)	k_u (ber.)
0·7761	130	0·0077	0·0074
0·8120	100	0·010	0·0105
0·8478	80	0·013	0·014
0·8836	60	0·017	0·018
0·9194	48	0·021	0·022
0·9552	38	0·026	0·026
0·9911	30	0·033	0·029
1·0269	30	0·033	0·031
1·0627	30	0·033	0·033
1·0985	30	0·033	0·033
1·1343	30	0·033	—
1·1702	30	0·033	—

Tabelle 3. Koagulator KCl.

$\gamma_u = 4{\cdot}015$; $\lambda_u = 4{\cdot}82$; $\Delta_u = 0{\cdot}03795$.

c (Mol im Liter)	ϑ (in Sekunden)	k_u (beob.)	k_u (ber.)
0·6852	770	0·0013	0·0012
0·7254	465	0·00215	0·0021
0·7656	310	0·0032	0·0036
0,8060	195	0·0051	0·0057
0·8463	115	0·0087	0·0086
0·8865	85	0·012	0·012
0·9268	65	0·0154	0·016
0·9672	50	0·020	0·021
1·007	40	0·025	0·025
1·048	35	0·029	0·029
1·088	33	0·030	0·0315
1·128	30	0·033	0·033
1·169	30	0·033	0·0335
1·249	30	0·033	—
1·329	30	0·033	—
1·410	30	0·033	—
1·451	30	0·033	—

Tabelle 4. Koagulator $NaNO_3$.

$\gamma_u = 4{\cdot}015$; $\lambda_u = 4{\cdot}8$; $\Delta_u = 0{\cdot}03874$.

c (Mol im Liter)	ϑ (in Sekunden)	k_u (beob.)	k_u (ber.)
0·6328	370	0·0027	—
0·6687	280	0·0036	—
0·7045	225	0·0044	—
0·7403	170	0·0059	—
0·7761	140	0·0071	—
0·8120	110	0·0091	(0·007)
0·8478	90	0·011	(0·009)
0·8836	75	0·013	0·013
0·9194	60	0·017	0·017
0·9552	50	0·020	0·021
0·9911	42	0·024	0·025
1·0269	35	0·029	0·028
1·0627	31	0·032	0·031
1·0985	30	0·033	0·033
1·1343	30	0·033	0·034
1·1702	30	0·033	0·034

In Fig. 2 sind die Ergebnisse von Tabelle 3 mit KCl als Koagulator bildlich wiedergegeben. Die Abszissen sind die Konzentrationen, die Ordinaten die k_u-Werte, und zwar bezieht sich die ausgezogene Kurve auf die aus den Gleichungen berechneten Werte, die Punkte auf die Beobachtungen.

Es sei noch folgendes hervorgehoben. Man kann die Konstante A_u aus Gleichung (6) allein aus der maximalen Geschwindigkeit ableiten, die in allen drei Messungsreihen gut übereinstimmten. Sie ergibt sich zu 0·03758. Mit diesen Werten stimmen die A_u-Werte recht befriedigend überein, die man aus dem Gesamtverlauf der Kurven, also aus dem steilen Anstieg erhält; sie sind in den Tabellen 2 bis 4 angegeben und betragen: 0·03743; 0·03795; 0·03874.

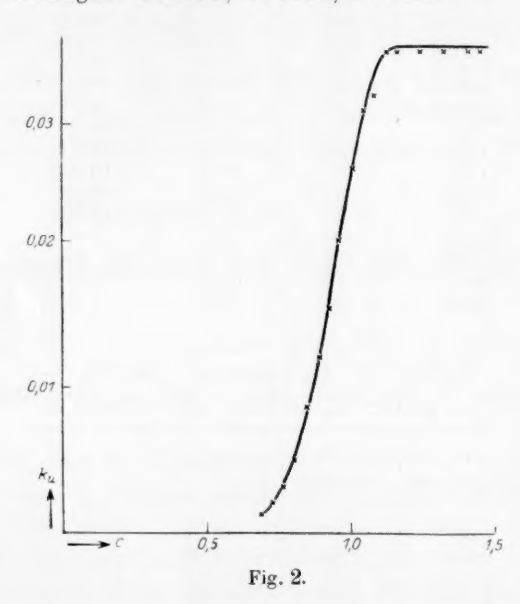


Fig. 2.

Die Einwirkung der Aminosäuren auf das Fe_2O_3-Sol.

Worauf beruht nun die Wirkung der Aminosäuren auf das Fe_2O_3-Sol? Sie ist merklich spezifisch. Auf die Sole des V_2O_5, Mo_2O_5, des Goldes und des As_2S_3 wirkt Alanin nicht irgendwie peptisierend oder schützend. Ein CuO-Sol der oben erwähnten Art wird durch Alaninzusatz zerstört; die Teilchen lösen sich und es bildet sich das echtgelöste blaue innere Komplexsalz der Cu-Aminosäure. Dies führt auf den Gedanken, dass man es auch bei der Einwirkung der Aminosäuren auf das Fe_2O_3-Sol mit der Bildung eines inneren Komplexsalzes zu tun hat, zu der ja das Eisen durchaus befähigt ist. Es brauchten sich die Fe_2O_3-Teilchen nicht aufzulösen, es könnte sich ihre Oberfläche mit dem komplexen Salz bedecken.

Dass tatsächlich die Teilchen des Soles von den Aminosäuren nicht gelöst werden, geht schon aus der eben geschilderten Sol-Gel-

Umwandlung bei Gegenwart der Aminosäuren hervor. Es schien aber doch nötig zu sein, dies durch besondere Versuche nachzuprüfen. Deshalb führten wir folgenden Dialyseversuch aus: 7·5 cm³ des Fe_2O_3-Sols wurde mit 0·4929 g festen Alanins versetzt, mit destilliertem Wasser auf 75 cm³ verdünnt und in einer Dialysierhülse von Schleicher und Schüll gegen Wasser dialysiert, das aus einer Quarzretorte destilliert worden war und sich in einem Jenaer Kolben befand. Die Dialyse dauerte drei Tage, wobei das Wasser immer wieder erneuert wurde. Es diffundierte kein Eisen durch die Membran, ebensowenig wie in einem Parallelversuch, der mit einem ebenso konzentrierten alaninfreien Sol ausgeführt wurde. Auch folgende Tatsache beweist, dass das alaninhaltige Sol durchaus das Gepräge eines elektrolytempfindlichen Fe_2O_3-Sols bewahrt hat. Man kann es durch genügend hohe Konzentrationen mehrwertiger Anionen nichtumkehrbar koagulieren; am Boden sammelt sich ein dicker Satz von Flocken unter einer klaren Lösung.

Wir nehmen also an, dass sich ein inneres Komplexsalz des Eisens und der Aminosäure bildet, das die Oberfläche der Fe_2O_3-Teilchen bedeckt. Stark zugunsten dieser Komplexbildung spricht noch folgende Erfahrung. Nach Tschugaeff[1]) sind es die α-Aminosäuren, die bevorzugt diese Komplexe geben; in zunehmend geringerem Masse ist dies bei den β-, γ- und δ-Aminosäuren der Fall. Seine Untersuchungen beziehen sich auf Chromsalze; es schien uns aber nicht ausgeschlossen, dass sich diese Erfahrung auch bei Eisensalzen geltend machen würde. Denn sie hat eine allgemeine Ursache: die bevorzugte Bildung der Fünf- und Sechsringe. Wir verglichen deshalb das Verhalten der α-Aminoisovaleriansäure mit dem der δ-Amino-n-Valeriansäure. Die Versuchsbedingungen waren: 0·75 cm³ einer 4 mol. KCl-Lösung, 2 cm³ Fe_2O_3-Sol (10⁰/₀ig), 0·6 cm³ Aminosäure + Wasser. Die Konzentration des KCl war also 0·8956 mol. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse. c_A ist die Konzentration der Aminosäure in Millimol in Liter nach dem Verdünnen, ϑ die Verfestigungszeit, k_u ihr reziproker Wert.

Die α-Aminosäure erhöht also in der Tat, ihrer grösseren Neigung zur Komplexbildung gemäss, die Verfestigungszeit viel stärker als die δ-Aminosäure.

Es erhebt sich weiter die Frage: Worin besteht diese Wirkung der Aminosäuren? Bedingt die Komplexbildung eine Schutzwirkung, ähnlich der der Schutzkolloide, die man noch nicht bündig erklären kann, oder handelt es sich vielleicht um eine Änderung der elektrischen

---

([1] Tschugaeff und Serbin, Compt. rend. **151**, 1361 (1910).

Tabelle 5. Koagulator KCl.

c_A der Aminosäure (Millimol im Liter)	ϑ (in Sek.)	k_u	ϑ (in Sek.)	k_u
	der α-Aminoisovaleriansäure		der δ-Amino-n-Valeriansäure	
0·5	15	0·067	15	0·067
1·0	20	0·050	20	0·050
1·5	25	0·040	25	0·040
2·0	30	0·033	30	0·033
2·5	45	0·022	35	0·029
3·0	60	0·017	40	0·025
3·5	100	0·010	45	0·022
4·0	150	0·0067	50	0·020

Eigenschaften der Kolloidteilchen? Die bisherigen Versuche sprechen sehr dafür, dass das ζ-Potential der Teilchen geändert wird. Wir verglichen die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit des glykokollhaltigen Sols mit der des glykokollfreien. Die Versuchsanordnung entsprach der von Mukherjee[1]). Auch die von ihm berücksichtigten Vorsichtsmassregeln wurden getroffen. Da das konzentrierte Sol verhältnismässig gut leitet, musste man es mit einer ziemlich stark leitenden wässrigen Lösung überschichten; als solche diente eine KCl-Lösung, die 5 g im Liter enthielt. Die Elektroden waren umkehrbar (Cu-Drähte, die in $CuSO_4$-Lösungen tauchten); als Zuführungen dienten mit stark KCl-haltigen Agargel gefüllte Röhrchen. Die Spannung betrug 120 Volt. Die Teilchen des glykokollfreien Sols bewegten sich nach dem negativen Pol hin und zwar über 0·21 Teilstriche in fünf Minuten, entsprechend einer kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit u von $1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm. Die Teilchen des glykokollhaltigen Sols, das 1·145 Mol Glykokoll im Liter enthielt, wandert unter den gleichen Bedingungen um 0·4 Teilstriche, hatte also eine Wanderungsgeschwindigkeit von $2{\cdot}5 \cdot 10^{4}$ cm/sec. für 1 Volt/cm. Eine Berechnung des -Potentials auf Grund der gewöhnlichen Formel $\zeta = \frac{4\pi\eta u}{HD}$ erscheint bedenklich. Denn in diesen konzentrierten Solen darf man dem Zähigkeitskoeffizienten η wie der Dielektrizitätskonstante D nicht die gleichen Werte geben wie in reinem Wasser. Man weiss auch noch nicht, wie sie durch den Zusatz von Glykokoll verändert werden[2]). Immerhin ist nach diesen Erfahrungen nicht aus-

[1]) Proc. Roy. Soc. London A. **103**, 102 (1923).

[2]) Vorversuche mit einem Ostwaldschen Viskosimeter ergaben, das sich ein glykokollfreies und eine stark glykokollhaltiges Sol bezüglich ihrer Durchlaufzeit nicht erkennbar unterscheiden.

geschlossen, dass die Komplexbildung an der Oberfläche der Teilchen mit einer Aufladung verknüpft ist; diese ist am Ende so gross, dass sie selbst bei hohen Elektrolytkonzentrationen noch starke abstossende Kräfte bedingt, die eine merklich langsamere Einstellung des Gelgleichgewichtes veranlassen. Es wäre also auch möglich, dass — aus noch unbekannten Gründen — in diesem Konzentrationsgebiet ein endlicher konstanter ζ-Wert erreicht wird.

Mit steigender Konzentration an Aminosäure nimmt die U. G. ab, wie die nachfolgende Tabelle zeigt. Bei den dort angeführten Versuchen wurden 2 cm³ des Fe_2O_3-Sols mit 0·55 cm³ einer 4 mol. *KCl*-Lösung und 0·80 cm³ Alaninlösung + Wasser vermischt. Die Konzentration an *KCl* war also stets 0·6567 mol. In der Tabelle ist c_A die Konzentration der Aminosäure, ϑ und k_u haben die bekannte Bedeutung.

Tabelle 6. Koagulator *KCl*.

c_A (Millimol im Liter)	ϑ (in Sekunden)	k_u
1·51	50	0·020
3·02	60	0·017
4·47	75	0·013
6·03	105	0·0096
7·59	150	0·0066
9·12	210	0·0048
10·47	300	0·0033
12·02	525	0·0019

Es gelang uns bisher nicht, c_A und k_u in einer einfachen Weise zu verknüpfen.

Wie gross zahlenmässig die Hemmung der U. G. durch die Aminosäure ist, lehrt die nachfolgende Tabelle; in ihr hat man unter ϑ und k die Umwandlungszeit und U. G., die man bei Abwesenheit von Glykokoll in geeignet niedrigen *NaCl*-Konzentrationen beobachtet. Unter ϑ_A und k_A finden sich die Werte, die man bei der gleichen *NaCl*-Konzentration bei einem Gehalt an Glykokoll von 5·96 Millimol im Liter findet; sie sind aus den in Tabelle 2 angeführten Konstanten mit Hilfe der Gleichung 4 und 5 berechnet wurden. Die Geschwindigkeit ist also 200 mal kleiner bei diesem verhältnismässig geringen Gehalt an Glykokoll.

Wie viel stärker diese Wirkung ist als die der Stärke, geht gleichfalls aus Tabelle 7 hervor. Dort stehen unter ϑ_S und k_S noch die Umwandlungszeiten und U. G. bei einem Stärkegehalt von 3 g im Liter. Man sieht, dass für alle vier Konzentrationen an *NaCl* die Umwandlungszeit etwa um 40% erhöht wird. Dass diese Zunahme für alle

Tabelle 7. Koagulator $NaCl$.

c (Mol im Liter)	ϑ (in Sekunden)	ϑ_A (in Sekunden)	ϑ_S (in Sekunden)	k	k_A	k_S
0·5333	20	5300	31	0·050	0·00019	0·032
0·5666	13	2800	18·5	0·077	0·00035	0·054
0.6000	9	1500	13	0·11	0·00065	0·077
0·6334	5	710	7	0·20	0·0014	0·14

Konzentrationen gleich ist, stimmt mit den Erfahrungen von Paine und Evans überein. In ähnlichem Betrage schützend wirkt Dextrin. Agar, Gelatine und Saponin sensibilisieren; so sank die Umwandlungszeit bei Gelatine (Gehalt 0·1 g im Liter) von 10 Sekunden auf 4 Sekunden bei einem $NaCl$-Gehalt von 0·6 Mol im Liter. Lezithin übte keinen Einfluss aus.

Unsere Erfahrungen genügen noch nicht, um etwas sicheres über die Abhängigkeit der Stärke der Schutzwirkung von der Natur der Aminosäure zu sagen. Die unter gleichen Bedingungen mit Glykokoll angestellten Messungen stimmten gut überein. Beim Alanin schien aber das Alter der Lösung einen merklichen Einfluss zu haben. Ob der aus einem Vergleich der Tabellen 3 und 6 folgende Schluss, Alanin wirke schwächer als Glykokoll, allgemein zutrifft, müssen erst weitere Versuche lehren.

Übrigens kann man diese schützende Wirkung der Aminosäuren auch bei verdünnten Fe_2O_3-Solen beobachten. Sie äussert sich dann eben darin, dass man zur Koagulation grössere Elektrolytkonzentrationen nötig hat als bei Abwesenheit der Aminosäuren.

Erörterung der Ergebnisse.

Aus diesen Erfahrungen geht hervor, dass man eine Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration, wie man sie von der Koagulation verdünnter hydrophober Sole her kennt, auch unter anderen Bedingungen finden kann. Der Unterschied wird namentlich in einer Hinsicht deutlich. Wenn man auch noch nicht weiss, wie weit sich die Teilchen des Fe_2O_3-Sols bei der thixotropen Umwandlung einander nähern, so spricht doch alles dafür, dass sich dabei Gleichgewichte in merklichen Abständen der Teilchen voneinander ausbilden. — Das Bestehen der von Zocher gefundenen Schichten ist allein schon ein Beweis dafür. — Es ist demnach durchaus möglich, ja wahrscheinlich, dass sich im Gebiete der raschen konstanten U. G. die Teilchen in merklichen Abständen voneinander befinden. Dem gegenüber nimmt man nach der

Smoluchowskischen Theorie der Ko. G. an, dass jedenfalls im Gebiet der raschen Koagulation die Teilchen nur aufeinander einwirken, wenn sie sich nahezu berühren, und dass sie dann praktisch völlig entladen sind. Die völlige Entladung der Teilchen ist nun keine notwendige Voraussetzung dafür, dass man ein Gebiet der maximalen Geschwindigkeit erreicht; denn bei der U. G. gelangt man in ein solches Gebiet, obwohl es fast ausgeschlossen ist, dass die Teilchen entladen sind. Man wird wohl genötigt sein, die Smoluchowskische Theorie dahin umzugestalten, dass Kraftwirkungen in grösseren Abständen anzunehmen sind und zwar nicht nur im Gebiet der stark variablen langsamen Koagulation, sondern selbst in dem der konstanten maximalen Ko. G. Es ist gewiss nicht unmöglich, dass in Grenzfällen die alten Smoluchowskischen Voraussetzungen erhalten bleiben, etwa bei der Koagulation eines ausgesprochen hydrophilen Sols mit grossen Elektrolytkonzentrationen. Die Ionenhüllen können dann so dünn sein, dass die Teilchen nur bei ihrer Berührung in ihren Gleichgewichtslagen festgehalten werden; vielleicht ist die Kraftwirkung dann so gross, dass jeder Zusammenstoss wirksam ist. Aber diese Bedingung ist, wie gesagt, nicht die einzige, die für das Erreichen der konstanten maximalen Geschwindigkeit erforderlich ist. Diese kann offenbar unter ganz anderen Voraussetzungen zustande kommen, wie aus dem Verhalten der U. G. hervorgeht. Am Ende wird in diesen oder gar allen Fällen bei hohen Elektrolytkonzentrationen ein konstantes ζ-Potential erreicht, das von Null verschieden ist. Dann würde man auch bei merklichen Abständen der Teilchen voneinander zu einer konstanten maximalen Geschwindigkeit gelangen. Voraussichtlich wird durch den Zusatz der Aminosäuren im Fall der U. G. des thixotropen Fe_2O_3-Sols das ζ-Potential auf einen konstanten höheren Wert verschoben.

Es ist für diese thixotrope Umwandlung des Fe_2O_3-Sols vielleicht wesentlich, dass sie besonders glatt bei den schwach koagulierenden einwertigen anorganischen Kationen und Anionen zustande kommt. Es sprechen andere Erfahrungen dafür, dass bei diesen Ionen auch bei hohen Elektrolytkonzentrationen der ζ-Wert von Null merklich verschieden bleibt. Man erinnere sich namentlich der Angaben von Powis[1]), dass bei der Kataphorese eines As_2S_3-Sols selbst für den Koagulationswert von KCl das ζ noch einen Wert hat, der weit grösser ist, als es dem kritischen ζ-Potential entspricht.

Welche Variable es ist, auf deren kritischen Wert es ankommt, dass sich das Gleichgewicht zwischen den Teilchen einstellt, lässt sich

[1]) Journ. Chem. Soc. London **109**, 734 (1916).

noch nicht sagen. Es ist nach diesen Überlegungen sicher nicht allein die Geschwindigkeit der zusammenstossenden Teilchen, die massgebend ist, sondern wahrscheinlich irgendein Grad der Unsymmetrie der Ionenhüllen zwischen zwei genügend benachbarten Teilchen.

Zusammenfassung.

1. Konzentrierte Fe_2O_3-Sole erstarren bei geeigneten Elektrolytkonzentrationen zu pastenartigen Gelen, die thixotrop sind, d. h. man kann sie durch blosses Schütteln wieder zu einem Sol verflüssigen; dieses wandelt sich mit einer bestimmten Umwandlungsgeschwindigkeit in ein thixotropes Gel zurück. Es wurden diese Umwandlungszeiten und damit die Umwandlungsgeschwindigkeiten gemessen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird durch die Gegenwart von Aminosäuren, wie Glykokoll, Alanin u. a., stark herabgesetzt.

2. Die Wirkung der Aminosäuren beruht wohl darauf, dass sie Komplexe an der Oberfläche der Fe_2O_3-Teilchen bilden. Die zur Komplexbildung stärker neigenden α-Aminosäuren wirken demgemäss stärker verflüssigend als die Säuren, bei denen NH_2- und $COOH$-Gruppen weiter voneinander entfernt sind. Dieser Unterschied trat bei einem Vergleich der α-Amino-iso-Valeriansäure und der δ-Amino-n-Valeriansäure hervor.

3. Ein glykokollhaltiges Sol zeigt eine merklich höhere kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit als ein glykokollfreies. Vorausgesetzt, dass die Zähigkeit und die Dielektrizitätskonstante nicht eingreifend durch die Aminosäuren verändert werden, könnte man hieraus auf ein grösseres ζ-Potential der Teilchen im glykokollhaltigen Sol schliessen. Diese Umstände könnten die Ursache der verflüssigenden Wirkung der Aminosäuren sein.

4. Bei Gegenwart von Aminosäuren in geeigneter Konzentration kann man die Umwandlungsgeschwindigkeit des Fe_2O_3-Sols bis zu sehr hohen Elektrolytkonzentrationen verfolgen, bei denen sonst bei Abwesenheit der Aminosäuren die Umwandlung unmessbar rasch erfolgt. Es stellte sich heraus, dass auf ein Gebiet niedriger Elektrolytkonzentration, in dem die Umwandlungsgeschwindigkeit stark mit dem Elektrolytgehalt anwächst, ein Gebiet hoher Elektrolytkonzentrationen folgt, in dem die Umwandlungsgeschwindigkeit einen konstanten maximalen Wert erreicht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit gleicht also völlig der Koagulationsgeschwindigkeit; auch bei dieser folgt auf ein Gebiet der langsamen Koagulation, in dem die Geschwindigkeit stark mit der Elektrolytkonzentration ansteigt, ein Gebiet der raschen Koagulation

mit konstanter maximaler Koagulationsgeschwindigkeit. Die Umwandlungsgeschwindigkeit lässt sich in ihrer Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration durch ähnliche Formeln wiedergeben wie die Koagulationsgeschwindigkeit. Sie lauten

$$k_u = A_u \left[v_k e^{-v_k^2} + \frac{1}{2} \sqrt{\pi} - \int_0^{v_k} e^{-v^2} dv \right]$$

und $$v_k = \lambda_u - \gamma_u c.$$

Hier ist k_u die Umwandlungsgeschwindigkeit, c die Elektrolytkonzentration, v_k ist eine bestimmte kritische Grösse, die für das Eintreten der Verfestigung des Sols massgebend ist, A_u, λ_u und γ_u sind Konstanten.

5. Kolloide, wie Stärke und Dextrin, setzen gleichfalls die Umwandlungsgeschwindigkeit herab, aber nur um etwa 40% bei noch verwendbaren Konzentrationen. Andere hydrophile Kolloide, wie Agar, Gelatine und Saponin, wirken sensibilisierend, sie erhöhen die Umwandlungsgeschwindigkeit.

Übersättigte Mischkristalle und die Natur des Martensits.

Von

Rudolf Ruer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 5. 26.)

Wenn man dem Sprachgebrauche folgt, wird man unter einer übersättigten Lösung eine solche verstehen, die eine grössere Menge eines Stoffes gelöst enthält, als dem Gleichgewichtszustande entspricht. Sie muss daher, wenn sie in den Gleichgewichtszustand, hier also in die gesättigte Lösung übergeht, einen Teil des gelösten Stoffes ausscheiden und dadurch verdünnter werden. Wir beschränken unsere Betrachtungen auf Zweistoffsysteme. Fig. 1 stellt das Schmelzdiagramm für den Fall dar, dass die zwei Stoffe A und B, die keine Verbindung miteinander eingehen sollen, im flüssigen Zustande vollkommen, im kristallisierten nicht miteinander mischbar sind. Die Schmelzpunkte der beiden Stoffe A und B sind mit A und B bezeichnet. ACB ist die Schmelzkurve, DE die eutektische Horizontale. Im Gebiete ACD befindet sich die Kristallart A im Gleichgewicht mit der Schmelze. Tritt bei der Abkühlung beim Überschreiten der Schmelzkurve keine Kristallausscheidung ein, so gelangt eine Lösung von der Konzentration F in homogenem Zustand in den Punkt F. Diese unterkühlte Lösung spaltet

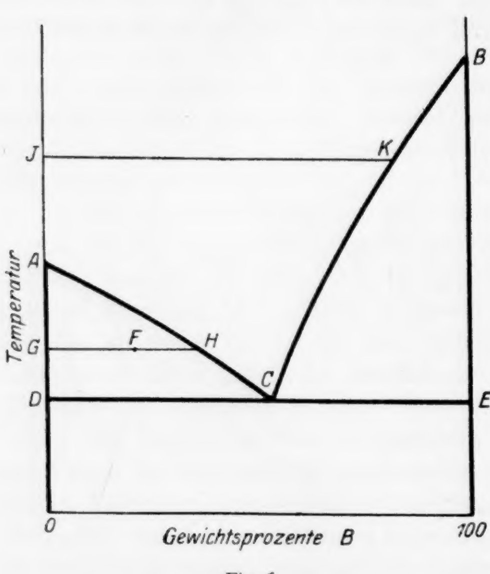


Fig. 1.

sich bei Eintritt des Gleichgewichts in die Kristallart *A*, deren Konzentration durch *G* angegeben wird, und Lösung von der Konzentration *H*. Sofern man zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff unterscheidet, ist hier *A* als Lösungsmittel, *B* als gelöster Stoff anzusehen. Die unterkühlte Lösung wird also infolge der Einstellung des Gleichgewichts nicht verdünnter, sondern konzentrierter und war daher vor Einstellung des Gleichgewichts nicht übersättigt, sondern ungesättigt in bezug auf den gelösten Stoff *B*. Das gleiche gilt für unterkühlte Lösungen, die sich im Dreieck *BCE* befinden, da hier *A* als gelöster Stoff, *B* als Lösungsmittel anzusehen ist.

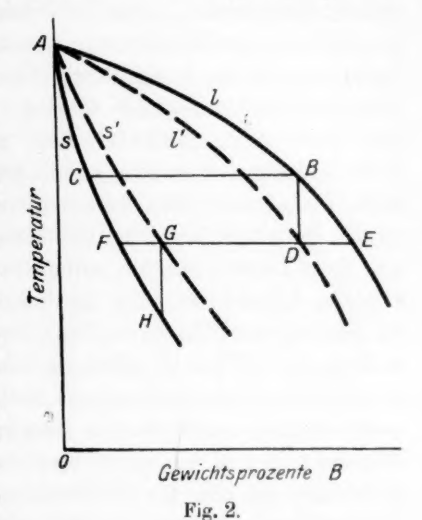


Fig. 2.

Die Bezeichnung „übersättigte Lösungen" ist demnach in diesen Fällen unzutreffend. Man ist zu dieser Bezeichnung dadurch gekommen, dass der als Lösungsmittel angesprochene Stoff, z. B. Wasser, ein solcher war, der sich bei der Untersuchungstemperatur oberhalb seines Schmelzpunkts befand. Fig. 1 lässt erkennen, dass man durch Zusatz von *B* zu einem Stoffe *A* bei einer Temperatur *J* oberhalb seines Schmelzpunkts nur auf einen Ast der Schmelzkurve, nämlich *BC* trifft. Eine Lösung, die bei dieser Temperatur einen grösseren *B*-Gehalt hat, als dem Schnittpunkte *K* entspricht, muss, wenn sich das Gleichgewicht einstellt, *B*-Kristalle ausscheiden, und ist daher mit *B* übersättigt, doch ist, wie im vorstehenden durch Betrachtung eines grösseren Temperaturbereichs gezeigt wurde, in diesem Falle nicht *A*, sondern *B* als Lösungsmittel anzusehen.

Hat längs *AC* Ausscheidung von *A* stattgefunden, so muss, wenn die Lösung die Konzentration *C* angenommen hat, gleichzeitige Ausscheidung von *B* einsetzen. Geschieht das nicht, so findet weitere *A*-Ausscheidung aus der Lösung längs der Verlängerung des Kurvenastes *AC* über *C* hinaus statt. Derartige Lösungen sind mit *A* gesättigt, mit *B* übersättigt.

Mischen sich die Stoffe auch im kristallisierten Zustande vollständig oder teilweise, so gehen vom Schmelzpunkt *A* des reinen Stoffes *A* (Fig. 2) zwei Gleichgewichtskurven *l* und *s* aus, von denen

wir für den vorliegenden Fall annehmen wollen, dass sie mit wachsendem B-Gehalte zu tieferer Temperatur gehen. Die Gleichgewichtskurve l gibt die Temperatur des Beginns der Erstarrung der erkaltenden Schmelzen in Abhängigkeit vom B-Gehalte an, der bei gleicher Temperatur liegende Punkt der Gleichgewichtskurve s die Zusammensetzung der Kristalle, die sich bei dieser Temperatur ausscheiden. B und C mögen zwei derartige Punkte sein. Treten infolge zu schneller Abkühlung Unterkühlungen ein, so beginnt die Kristallisation erst bei tieferer Temperatur, etwa im Punkte D. Nach Aussage des Diagramms muss, wenn die Temperatur konstant gehalten wird, die Schmelze D Kristalle von der Konzentration F in solcher Menge ausscheiden, dass ihre Konzentration gleich E wird. Es wird nun zuweilen angenommen, dass dies nicht stattfindet, dass vielmehr die sich aus der Schmelze ausscheidenden Kristalle einen grösseren B-Gehalt aufweisen, als F entspricht, indem ihre Zusammensetzung etwa durch G wiedergegeben wird. Derartige Kristalle mit höherem Gehalte an gelöstem Stoffe B, als dem Gleichgewichte entspricht, werden als übersättigte Mischkristalle bezeichnet. Da die Schmelze D weniger B enthält, als sie im Gleichgewichtszustande bei der betreffenden Temperatur enthalten müsste, so ist sie jedenfalls in bezug auf B ungesättigt, während die sich aus ihr ausscheidenden Kristalle G mit B übersättigt sind. Man wird es zum mindesten als sehr unwahrscheinlich bezeichnen müssen, dass der sich aus der B-ärmeren Lösung D ausscheidende Mischkristall G B-reicher sein soll, als der Mischkristall F, der sich aus der B-reicheren Lösung E ausscheidet. Zu dem gleichen Ergebnisse kommt man, wenn man bedenkt, dass eine in D befindliche homogene Schmelze sich in unterkühltem Zustande befindet, während ein sich aus ihr ausscheidender Mischkristall G überhitzt sein müsste, da er schon bei der tieferen Temperatur H zu schmelzen beginnt. Wiederum wird man es als sehr unwahrscheinlich bezeichnen müssen, dass sich aus einer unterkühlten Schmelze ein überhitzter Mischkristall ausscheidet. Dazu kommt noch, dass eine Überhitzung von Kristallen über ihren Schmelzpunkt nach unseren Erfahrungen, sofern wir von einigen an Silikaten gemachten Beobachtungen absehen, nicht möglich ist. Ein Mischkristall von der Konzentration G ist also bei der Temperatur G auch für sich allein keinen Augenblick existenzfähig, da er schon bei der Temperatur H zu schmelzen beginnt. Danach erscheint es ganz ausgeschlossen, dass er sich bei der Temperatur G aus einer Schmelze ausscheiden soll.

Die vermeintliche Ausscheidung übersättigter Mischkristalle aus einer unterkühlten Schmelze wird als das Auftreten eines Gleichgewichts

nicht vollkommener Stabilität angesehen. Nur bei genügend langsamer Abkühlung stellt die Kurve l stabilen Gleichgewichts den Beginn der Erstarrung dar und soll die dazu gehörige Kurve s die Zusammensetzung der sich ausscheidenden Kristalle angeben. Ist die Abkühlung schneller, so wird der Beginn der Erstarrung durch die gestrichelte Kurve l', welche nicht vollkommen stabile Gleichgewichtszustände darstellt, die Zusammensetzung der sich ausscheidenden Kristalle durch die zu l' gehörige, gleichfalls gestrichelte Kurve s' wiedergegeben. Bei noch schnellerer Abkühlung soll der Kristallisationsvorgang durch ein weiteres Kurvenpaar beschrieben werden, die innerhalb l' und s' liegen, also wiederum näher zusammengerückt sind. Die durch diese Kurven dargestellten Gleichgewichte sollen von noch geringerer Stabilität sein, als die durch l' und s' dargestellten. Diese Auffassung führt zu einem weiteren Widerspruch. Die Gefrierpunktserniedrigung Δ, die ein reiner Stoff durch Zusatz eines anderen erfährt, ist nämlich der Differenz zwischen c_1, der molekularen Konzentration der flüssigen Phase, und c_2, der der kristallisierten Phase, proportional

$$\Delta = P(c_1 - c_2).$$

In dieser Formel ist P, solange die Lösung eine verdünnte ist, eine dem betreffenden Lösungsmittel A eigentümliche Konstante. Vergleichen wir zwei Lösungen derselben Konzentration c_1, so ist die Gefrierpunktserniedrigung um so grösser und beginnt die Erstarrung bei um so tieferer Temperatur, je kleiner c_2 ist, d. h. also, dass die gegenseitige Lage der voll ausgezogenen l-Kurve und der gestrichelt gezeichneten l'-Kurve in der Fig. 2 unrichtig wiedergegeben ist. Die l-Kurve müsste bei tieferer Temperatur verlaufen, als die l'-Kurve, da die s-Kurve bei allen Temperaturen bei geringeren B-Konzentrationen verläuft, als die Übersättigungszuständen entsprechende s'-Kurve. Damit stehen aber die vorausgesetzten Stabilitätsverhältnisse in Widerspruch, die l'-Kurve würde stabilere Verhältnisse darstellen, als die l-Kurve.

Wir erkennen also, dass die Annahme, es könnten sich aus Lösungen übersättigte Mischkristalle ausscheiden, zu Widersprüchen führt und daher nicht aufrecht erhalten werden kann. Dieses Ergebnis gilt zunächst nur für die Ausscheidung von Mischkristallen aus flüssigen Lösungen. Es besteht aber kein Bedenken, es auf die Ausscheidung einer neuen Kristallart aus einer festen Lösung zu übertragen, obgleich hier einer der angeführten Gründe, dass es nämlich nicht möglich ist, einen Kristall über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, fortfällt, da die Erhitzung eines Kristalls, der einer polymorphen Umwandlung fähig ist, über die Temperatur dieser Umwandlung häufig beobachtet ist.

Die feste Lösung von Kohlenstoff in γ-Eisen wird als Austenit bezeichnet. Sie ist nur bei Temperaturen oberhalb etwa 700° stabil und zerfällt unterhalb dieser Temperatur bei langsamer Abkühlung in α-Eisen und Kohlenstoff (Graphitsystem) oder α-Eisen und Zementit (Zementitsystem). α-Eisen, Kohlenstoff und Zementit kristallisieren hierbei rein aus. Bei schneller Abkühlung wird der Zerfall des Austenits mehr oder weniger unterdrückt, doch gelingt es bei reinen Eisenkohlenstofflegierungen selbst bei schroffster Abschreckung nicht, den Austenit ganz unverändert in das Gebiet gewöhnlicher Temperatur hinüberzubringen. Bei der Abschreckung treten nun Gefügebestandteile auf, die als Zwischenstufen zwischen reinem Austenit und seinen Zerfallsprodukten (α-Eisen und Kohlenstoff bzw. Zementit) anzusehen sind. Eine dieser Zwischenstufen wird als Martensit bezeichnet. Da er magnetisch ist, so hat man schon lange angenommen, dass sich das Eisen in ihm im α-Zustande befindet, eine Annahme, die durch die Struktur seines Kristallgitters eine Stütze gefunden hat. Bezüglich des Kohlenstoffs nimmt man gewöhnlich an, dass dieser sich in elementarer Form oder als Zementit in fester Lösung befindet. Nach dem Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung kann aber der Martensit keine echte Lösung von Kohlenstoff oder Zementit in α-Eisen sein, da er, weil α-Eisen einerseits, Kohlenstoff und Zementit andererseits in stabilem Zustande keine merkliche Mischbarkeit miteinander zeigen, bei seiner Ausscheidung einen übersättigten Mischkristall darstellen würde. Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass auch jede Härtungstheorie, welche die Annahme echter Lösungen von Kohlenstoff oder Zementit in α-Eisen zur Grundlage hat, mit den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchung in Widerspruch steht.

Zusammenfassung.

Es wird an einem Beispiele gezeigt, dass die Bezeichnung „übersättigte Lösung“ auf Systeme angewandt wird, die in bezug auf den gelösten Stoff ungesättigt sind. Die Annahme der Ausscheidung übersättigter Mischkristalle aus Lösungen führt zu Widersprüchen und kann daher nicht aufrecht erhalten werden. Mit diesem Ergebnisse stehen die Auffassung, dass Martensit eine echte Lösung von Kohlenstoff oder Zementit in α-Eisen sei und jede Härtungstheorie, die die Annahme echter Lösungen von Kohlenstoff oder Zementit in α-Eisen zur Grundlage hat, in Widerspruch.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung", zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem, dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge beauftragt ist.

Die Kommission ist zur Zeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; F. M. Jaeger; A. Smits; J. P. Wibaut, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1927 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holländische Gulden. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zwecks, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van 't Hoff-fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam.

Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1926 eingelaufen sein und in lateinischen Buchstaben geschrieben werden.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung"
A. F. Holleman, Vorsitzender.
J. P. Wibaut, Schriftführer.

Amsterdam, Juni 1926.

Bücherschau.

Die Fermente und ihre Wirkungen von C. Oppenheimer. Fünfte Auflage. Lieferung 6—8, 1925.

Die vorliegenden Lieferungen, die etwa die erste Hälfte des zweiten Bandes des ganzen Werkes bilden, behandeln im wesentlichen die eiweissspaltenden Fermente, die Amidasen, Proteasen (Peptidasen, Tryptasen, Pepsinasen, Labferment, Autolyse) und die Gerinnungsfermente. Neben dem ausserordentlich grossen Material, das hier wieder systematisch verarbeitet ist, dürften die anregenden Erörterungen der neueren Ansichten über den Bau der Eiweisskörper, zu denen sowohl rein chemische wie physikalisch-chemische Untersuchungen Anlass gegeben haben und die weit über den Rahmen der speziellen Fragestellungen Bedeutung haben, das meiste Interesse beanspruchen. Hoffentlich werden wir bald über den Anschluss des verdienstvollen Werkes berichten können.

Rona.

Anleitung für das Praktikum in der Gewichtsanalyse von Dr. R. Weinland. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. 132 Seiten mit 3 Abbildungen. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1925. Preis geh. 6 M.

Die dritte Auflage von Weinlands Anleitung gibt dem vorwärtsstrebenden Analytiker Gelegenheit, die wichtigsten und kritisch bearbeiteten Methoden der quantitativen Analyse kennen zu lernen. Die neuere Literatur ist weitgehend berücksichtigt worden. Zahlreiche Hinweise auf Fehler, die bei Ausführung analytischer Operationen entstehen können, und Erklärung ihrer Ursachen erleichtern ein tieferes Eindringen in die Fragenkomplexe der Analytischen Chemie. Die theoretischen Grundlagen sind ausserordentlich klar zusammengestellt. Die Auswahl der Trennungsmethoden ist reichhaltig und dabei übersichtlich, so dass auch dem weniger Geübten die Wahl des günstigsten Analysenganges erleichtert wird. Eine kurze Beschreibung einiger wichtiger elektroanalytischer Verfahren vervollständigt das Buch, dem ein grosser Freundeskreis zu wünschen ist.

K. Richter.

Periodisches System der Elemente von A. v. Antropoff. Wandkarte in neunfarbigem Offsetdruck. Grösse 164 × 194 cm. Koehler & Volckmar A. G. & Co., Leipzig. Preis roh M. 13.50, auf Leinwand mit Stäben M. 30.—.

Die Tafel enthält in der bekannten Anordnung die kleinen und grossen Perioden je in einer Reihe und die seltenen Erden am Fuss der Tabelle in einer Reihe zusammengestellt. Sie unterscheidet sich dadurch von den gewöhnlichen Darstellungen des periodischen Systems, dass die einzelnen Gruppen in verschiedenen Farben gehalten sind, wodurch die chemische Zusammengehörigkeit der einzelnen Elemente in sehr übersichtlicher Weise zum Ausdruck kommt. Die Beziehungen der Elemente der grossen Perioden zu den entsprechenden Gruppen der kleinen sind durch farbige Verbindungsstreifen in einem Zwischenfeld angedeutet. Hierdurch wird es auch möglich, einige moderne Anschauungen zum Ausdruck zu bringen, die sich aus dem Bohrschen System der Elemente ergeben. Da die Tafel als einprägsames Anschauungsobjekt beim Unterricht in Mittelschulen und Universitäten gedacht ist, ist es auch zu begrüssen, dass nur die Ordnungszahlen und Symbole und nicht die Atomgewichte eingetragen sind. *C. D.*

Handbuch der Experimentalphysik. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Band 2: Mechanik der Massenpunkte und der starren Körper. Von Arthur Haas. XIV + 355 Seiten mit 235 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926.

Die vorliegende „Mechanik der Massenpunkte und der starren Körper" von Arthur Haas ist der ersterschienene Band des gross angelegten, auf etwa 20 Bände mit je 400 Seiten berechneten „Handbuchs der Experimentalphysik", herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Es ist bekannt, dass neben dem „Handbuch der Experimentalphysik" von anderer Seite ein ebenso gross angelegtes neues „Handbuch der Physik" herausgegeben werden wird, und dass zwei altbewährte mehrbändige Lehr-, bzw. Handbücher der Physik ebenfalls in völlig neuer Gestaltung erscheinen. Es ist klar, dass eine Existenzberechtigung und eine Lebensfähigkeit für diese alle nur gegeben erscheint bei individuellen Verschiedenheiten. Und so wird man die neuen „Handbücher" vielleicht weniger wie früher in erster Linie auf Vollständigkeit hin anzusehen haben, als auf innere Schönheit, da man ja hoffen kann, dass das, was in dem einen fehlt, das eine oder andere der übrigen bringen wird.

Geht man von solchem Standpunkt an die Haassche Mechanik heran, so wird man sagen müssen, dass sie sich als flüssig geschriebene, angenehm zu lesende Darstellung würdig den bestbekannten theoretischen Lehrbüchern des Verfassers an die Seite stellt. Es ist bekannt, dass Haas kein Experimentator, sondern Theoretiker ist, und hieraus erklärt sich natürlich manche Eigenart des Buches. Das Bestreben, nicht zu theoretisch zu sein (sollte es ja doch ein Handbuch der Experimentalmechanik sein!), hat den Verfasser vielfach zu einer sehr elementaren Darstellung geführt, die darum aber noch nicht gerade experimentell geworden ist. Die Folge davon war, dass, sollte doch auch tieferes Verständnis geweckt werden können, zahlreiches Mathematischere in einen Anhang verwiesen werden musste. Ich weiss nicht, ob dies in Sommerfelds „Atombau und Spektrallinien" gebrauchte und bewährte Verfahren für ein Handbuch das ideale darstellt.

Gerade die elementare Form der Darstellung wird auch diesem „Haas" in grösserem Kreis sicher wieder viele Freunde erwerben. Der arbeitende Physiker wird für folgende Auflagen den Wunsch haben: Ausbau der Literaturangaben, Erweiterung des „Technischen". Die Ausstattung des Werkes ist mustergültig. *L. Schiller.*

Kolloidchemie. Allgemeinverständliche Einführung in das Reich der feinverteilten Stoffe von Hans Wolfgang Behm. 79 Seiten mit 37 Abbildungen. Francksche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart o. J.

Hier liegt eine nur für Laien bestimmte Einführung in das Gebiet der Kolloidchemie vor, die, abgesehen vom Geleitwort, nett gemacht ist. Die zahlreichen, plastischen Abbildungen versuchen das ganze nicht ohne Erfolg anschaulich zu machen; nur sollte man sich dabei vor allzu anthropomorphen Vorstellungen (Abb. 28) hüten. Der an sich löbliche Versuch, Fachausdrücke zu verdeutschen, führt zu hässlichen Wortgebilden, die man zwar zur Erläuterung, nicht aber dauernd benutzen kann. Inhaltlich hat sich Verfasser stark an Wo. Ostwald, „Welt der vernachlässigten Dimensionen" angelehnt, welches Buch in der reichhaltigen Literaturangabe merkwürdigerweise nicht erwähnt wird.

A. Kuhn.

Eingegangene Bücher.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden II, 2, 2; Köhler: Die Verwendung des Polarisationsmikroskops für biologische Untersuchungen (Urban & Schwarzenberg, Berlin).

Antropoff, Experimentelle Einführung in die Chemie (G. Braun, Karlsruhe i. B.).

Doelter und Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie IV, 5 (Theodor Steinkopff, Dresden).

Euler, Enzyme und *Co*-Enzyme als Ziele und Werkzeuge der chemischen Forschung (Ferdinand Enke, Stuttgart).

Giornale di Bibliografia Tecnica Internazionale II, 1 (Bologna, Via Milazzo 16).

Hahn, Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde? (Julius Springer, Berlin).

Hawley-Schreiber, Holzdestillation (Julius Springer, Berlin).

Kistner, Deutsche Meister der Naturwissenschaft und Technik I und II, Sammlung Kösel (Josef Kösel & Friedrich Pustet A. G., München).

Kremann, Elektrolyse geschmolzener Legierungen (Ferdinand Enke, Stuttgart).

Mitscherlich, Über allgemeine Naturgesetze (Deutsche Verlagsgesellschaft für Politik und Geschichte m. b. H., Berlin W 8).

Rona, Praktikum der physiologischen Chemie I (Julius Springer, Berlin).

Safety in Mines Research Board Paper Nr. 19, H. F. Coward and F. J. Hartwell, The Limits of Inflammability of Firedamp in Atmospheres which contain Blackdamp (Secretary in Mines Research Board, Dean Stanley Street, London SW 1).

Safety in Mines Research Board Paper Nr. 20, R. V. Wheeler, The Electric ignition of Firedamp: Alternating and Continuous currents compared (Secretary in Mines Research Board, Dean Stanley Street, London SW 1).

Scientific Papers of the Bureau of Standards Nr. 520 (Department of Commerce, Bureau of Standards, George K. Burgess, Direktor, Washington).

Scientific Papers of the Bureau of Standards Nr. 521 (Department of Commerce, Bureau of Standards, George K. Burgess, Direktor, Washington).

Skrabal, Das Atom (J. Meyerhoff, Graz).

Stehli, Das mikroskopische Schrifttum (Franckhsche Verlagshandlung, Stuttgart).

Technologic Papers of the Bureau of Standards Nr. 310 (Department of Commerce, Bureau of Standards, George K. Burgess, Direktor, Washington).

Thiel, Physikochemisches Praktikum, Sammlung naturwissenschaftlicher Praktika, Bd. 11 (Gebrüder Borntraeger, Berlin W 35).

Wedekind, Einführung in das Studium der organischen Chemie (Ferdinand Enke, Stuttgart).

Wiesent, Repetitorium der Experimentalphysik (Ferdinand Enke, Stuttgart).

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ZEITSCH[illegible]

PHYSIKALISCHE[illegible]

STÖCHIOMETRIE [illegible]

UNTER MITWIRKUNG

WILH. OSTWALD

M. BODENSTEIN

C. DRUCKER

BAND [illegible]



Eingegangene Bücher.

[illegible]